



# Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences

Arnaud Le Febvrier

## ► To cite this version:

Arnaud Le Febvrier. Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences. Matériaux. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT : 2012REN1S132 . tel-00795542

**HAL Id: tel-00795542**

**<https://theses.hal.science/tel-00795542>**

Submitted on 1 Mar 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Chimie*

**Ecole doctorale Science De la Matière**

présentée par

**Arnaud LE FEBVRIER**

Préparée à l'unité de recherche UMR6226 - ISCR  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Couches minces et  
multicouches  
d'oxydes  
ferroélectrique (KTN)  
et diélectrique (BZN)  
pour applications en  
hyperfréquences**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 15 Octobre 2012**

devant le jury composé de :

**Jean-François HAMET**

Professeur, CRISMAT ENSI Caen / *Président de Jury*

**Rachel DESFEUX**

Professeur, UCCS Lens / *rapporteur*

**Catherine DUBOURDIEU**

Directeur de Recherche, INL Lyon / *rapporteur*

**Ronan LEFORT**

Maître de conférence, IPR Rennes / *examineur*

**Gérard TANNÉ**

Professeur, Lab-STICC Brest / *examineur*

**Ronan SAULEAU**

Professeur, IETR Rennes / *examineur*

**Stéphanie DÉPUTIER**

Maître de conférence, ISCR Rennes / *co-encadrante  
de thèse*

**Maryline GUILLOUX-VIRY**

Professeur, ISCR Rennes / *directeur de thèse*







**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : Chimie*

**Ecole doctorale Science De la Matière**

présentée par

**Arnaud LE FEBVRIER**

Préparée à l'unité de recherche UMR6226 - ISCR  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Couches minces et  
multicouches  
d'oxydes  
ferroélectrique (KTN)  
et diélectrique (BZN)  
pour applications en  
hyperfréquences**

**Thèse soutenue à Rennes  
le 15 Octobre 2012**

devant le jury composé de :

**Jean-François HAMET**

Professeur, CRISMAT ENSI Caen / *Président de Jury*

**Rachel DESFEUX**

Professeur, UCCS Lens / *rapporteur*

**Catherine DUBOURDIEU**

Directeur de Recherche, INL Lyon / *rapporteur*

**Ronan LEFORT**

Maître de conférence, IPR Rennes / *examineur*

**Gérard TANNÉ**

Professeur, Lab-STICC Brest / *examineur*

**Ronan SAULEAU**

Professeur, IETR Rennes / *examineur*

**Stéphanie DÉPUTIER**

Maître de conférence, ISCR Rennes / *co-encadrante  
de thèse*

**Maryline GUILLOUX-VIRY**

Professeur, ISCR Rennes / *directeur de thèse*



*Ce projet de recherche a été réalisé au sein de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Université de Rennes 1 (UMR-CNRS 6226) avec le soutien financier de la région Bretagne dans le cadre du PRIR-DISCOTEC (2007-2010) et par une allocation de recherche du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR).*

*En préambule de ce manuscrit, je tiens particulièrement à remercier Monsieur Rachel Desfeux, Professeur à l'UCCS (Lens), et Madame Catherine Dubourdieu, Directeur de Recherche à l'INL (Lyon), de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse. Je remercie également Monsieur Jean-François Hamet, Professeur au CRISMAT (Caen), d'avoir présidé le jury, ainsi que Messieurs Gerard Tanné, Professeur au Lab-STICC (Brest), Ronan Sauleau, Professeur à l'IETR (Rennes), et Ronan Lefort, Maître de conférences à l'IPR (Rennes) d'avoir examiné ce travail.*

*Je témoigne ma profonde gratitude à Madame Maryline Guilloux-Viry, Professeur, qui a dirigé cette thèse, pour ses compétences et sa rigueur scientifique, sa gentillesse et son soutien tout au long de ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Madame Stéphanie Députier, Maître de conférences, qui a assuré de façon soutenue et active l'encadrement de cette thèse. Sans sa disponibilité, ses nombreux conseils, son enthousiasme et sa gentillesse, ce travail n'aurait pas été ce qu'il a été. Je ne trouve pas les mots pour exprimer ma gratitude alors je dirai simplement : MERCI beaucoup.*

*Je souhaite également remercier les membres du groupe "couches minces" de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux : Valérie Bouquet, Valérie Demange et Sophie Ollivier, pour leur disponibilité, leurs conseils, et leur bonne humeur tout au long de ces trois années. Je tiens à remercier Stéphanie Boursicot, Doctorante (2009-2012), pour le partage de nos expériences respectives en tant que doctorant, ce qui m'a permis de surmonter tout ces moments jusqu'à la soutenance. J'adresse également un grand merci aux stagiaires "couches minces" ayant participé à ce travail : Marion Le Roux, Justine Puillandre.*

*Ce travail de thèse a été permis grâce à de nombreuses collaborations, je souhaiterais donc les remercier pour leur contribution et le temps passé sur ce travail.*

*Je souhaite dans un premier temps remercier les collaborateurs électroniciens qui étaient également dans le cadre du projet PRIR DISCOTEC et qui ont réalisé et mesuré les dispositifs hyperfréquences présentés dans cette thèse : Yonathan Corredores, Quentin Simon, Xavier Castel, Ratiba Benzerga, Ronan Sauleau de l'IETR (Université de Rennes 1) ; Ling Yan, Ali Mekadmini, Paul Laurent, Noham Martin, Gérard Tanné du Lab-STICC (Université de Brest). Je leur suis reconnaissant pour tout le travail et temps passé à analyser les échantillons ainsi que la richesse des échanges scientifiques qui en ont découlés.*

*Je tiens à remercier également, Valérie Madrangeas de l'XLIM (Limoges) et Grégoire Houzet de l'IMEP-LAHC (Grenoble) pour les caractérisations diélectriques complémentaires des couches minces sans dispositif et sur dispositifs à hautes fréquences, respectivement.*

*J'adresse toute ma gratitude aux membres du laboratoire de l'INFM situé à Bucarest (Roumanie) qui m'ont accueilli au sein de leur bâtiment durant deux semaines. Je tiens particulièrement à remercier Aurelian Catalin Galca, Cristana Dragoi et Lucian Pintilie pour l'apprentissage sur les mesures électriques des échantillons, leur aide, leurs conseils et les discussions scientifiques échangées lors de ce séjour.*

*J'adresse particulièrement ma gratitude à Aurelian Catalin Galca pour son aide précieuse et indispensable sur les mesures et l'interprétation des caractérisations optiques par ellipsométrie spectroscopique.*

*Je remercie vivement Joseph Le Lannic, Francis Gouttefangeas et Isabelle Peron du CMEBA, Université de Rennes 1, pour les nombreuses observations et analyses élémentaires réalisées par microscopie électronique à balayage. Je souhaite également remercier Ronan Lefort de l'IPR (Université de Rennes 1) pour l'accès à l'ellipsométrie spectroscopie et Messieurs Jean Christophe Sangleboeuf et Tanguy Rouxel du LARMAUR (Université de Rennes 1) pour l'accès à l'AFM.*

*Mes remerciements s'adressent également à Sylvain Weber du Centre de Compétences en Microscopies Electroniques et Microsondes (CC-MEM) de l'IJL (Nancy), à Ingrid Cañero Infante de Ecole Centrale Paris) et à Jens Kreisel du Lippmann Institute Luxemburg pour, respectivement, les caractérisations SIMS, de diffraction des rayons X en cartographie et RAMAN.*

*Je veux remercier une dernière fois toute l'équipe Chimie du Solide et Matériaux, plus particulièrement Géraldine Olivier, Nathalie Troalic, Fabien Grasset, Stéphane Cordier, Vincent Dorcet et mes collègues thésards (Stéphanie, Tangi, Aurore, Arnaud, Florent, ...) qui ont su instaurer un climat convivial et dynamique au sein du laboratoire et également pour m'avoir apporté leur aide directe ou indirecte aux travaux de thèse.*

*Je souhaiterais surtout dire un grand MERCI à Thierry Guizouarn pour avoir été mon coéquipier et/ou adversaire au tennis et au squash. Durant ces années, cela a toujours été un grand plaisir de pouvoir le dominer au squash et d'être dominer au tennis.*

*Je remercie chaleureusement les thésards de passage au sein de l'équipe CSM, venus du Brésil, pour lesquels de grands liens d'amitié sont nés : André Menezes de Oliveira, Herbet Bezerra Sales, et Fernando Dagnone Figueiredo.*

*Je souhaite aussi remercier tout mon entourage : mes parents et ma sœur pour leur soutien constant, et également mes amis pour leur humour et convivialité, et tous ces moments partagés à Rennes à leurs côtés qui resteront inoubliables.*



# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **CHAPITRE I : MATERIAUX DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS D'ACCORDABILITE DANS LE DOMAINE DES MICRO-ONDES**

<b>Introduction .....</b>	<b>5</b>
---------------------------	----------

### **I. Diélectriques et ferroélectriques : généralités..... 5**

I.1 Généralités .....	5
I.1.a Phénomène de polarisation et constante diélectrique .....	5
I.1.b Phénomène de pertes diélectriques et conduction électrique .....	8
I.1.c Phénomène de relaxation dans un matériau diélectrique.....	10
I.1.d Exemples de matériaux diélectriques .....	11
I.2 Les matériaux ferroélectriques.....	11
I.2.a Historique .....	11
I.2.b Aspect cristallographique et structure pérovskite.....	12
I.2.c Transition de phase.....	14
I.2.d Propriétés macroscopiques .....	18
I.2.e Applications des matériaux ferroélectriques .....	19

### **II. Matériaux accordables pour des dispositifs agiles en hyperfréquences..... 21**

II.1 Généralités sur les dispositifs agiles en hyperfréquences.....	21
II.1.a Contexte et motivations .....	21
II.1.b Différents types de technologies.....	22
II.1.c Cahier des charges pour les applications micro-ondes.....	26
II.2 Matériaux ferroélectriques adaptés pour les dispositifs accordables.....	27
II.2.a Dispositifs à base de ferroélectriques .....	27
II.2.b Bilan bibliographique sur les différents matériaux ferroélectriques accordables .....	30
II.2.c Le matériau KTN.....	32

### **III. Stratégies pour améliorer les performances des matériaux ferroélectriques pour accordabilité en hyperfréquences .....** **35** |

III.1 Facteurs à contrôler sur le matériau ferroélectrique .....	35
III.1.a Diffusion d'éléments chimiques .....	35
III.1.b Orientation des grains dans la couche mince.....	36
III.1.c Microstructure .....	37



III.2 Dopage, composites ou hétérostructures multicouches.....	37
III.2.a Dopage.....	37
III.2.b Composites à base de ferroélectrique et diélectrique .....	38
III.2.c Hétérostructures multicouches : ferroélectrique – diélectrique.....	39
<b>Conclusion.....</b>	<b>42</b>

## **CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES : METHODES DE DEPOT ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

<b>Introduction .....</b>	<b>43</b>
---------------------------	-----------

### **I. Synthèse des couches minces..... 43**

I.1 Ablation laser pulsé (PLD) .....	44
I.1.a Généralités .....	44
I.1.b Principe.....	44
I.1.c Appareillage et configuration de l'ablation laser pulsé.....	45
I.1.d Synthèse des cibles et conditions de dépôt.....	47
I.2 Dépôt par voie chimique en solution (CSD).....	48
I.2.a Principe des synthèses en solution .....	48
I.2.b Dépôt par "spin-coating" .....	51
I.3 Intérêts et inconvénients des techniques de dépôt choisies .....	52
I.4 Choix du substrat .....	53

### **II. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X..... 56**

II.1 Type de croissance d'une couche mince .....	56
II.2 Diffraction des rayons X.....	57
II.2.a Diffractomètre "poudre" .....	57
II.2.b Diffractomètre 4 cercles (dit "de texture") .....	57

### **III. Caractérisations morphologiques et chimiques..... 62**

III.1 Caractérisations morphologiques .....	62
III.1.a Microscopie électronique à balayage .....	62
III.1.b Microscopie à force atomique .....	62
III.2 Microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie.....	63
III.3 Caractérisation chimique par spectroscopie par sonde ionique (SIMS) .....	63
III.4 La microscopie électronique en transmission .....	64
III.4.a Principe.....	64
III.4.b Préparation des échantillons .....	67

<b>IV. Caractérisations physiques .....</b>	<b>70</b>
IV.1 Caractérisations optiques par ellipsométrie spectroscopique.....	70
IV.1.a Principe.....	70
IV.1.b Appareillage et mesures.....	71
IV.1.c Modélisation et interprétation des mesures .....	72
IV.2 Caractérisations diélectriques à basses fréquences .....	74
IV.2.a Principe de mesure .....	74
IV.2.b Appareillage et mesures.....	75
<b>Conclusion.....</b>	<b>76</b>

### **CHAPITRE III : COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES DE $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ET INFLUENCE DU DOPAGE PAR MgO**

<b>Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>I. Etude des films minces de KTN.....</b>	<b>78</b>
I.1 Caractérisations structurales et microstructurales de films minces déposés sur $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ , $\text{MgO}(100)$ et saphir R.....	78
I.2 Caractérisations par microscopie électronique en transmission : KTN (65/35) déposé sur $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ .....	81
I.3 Caractérisations diélectriques .....	87
I.3.a Influence de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques des films de KTN (50/50) sur saphir R.....	87
I.3.b Propriétés diélectriques de films minces à différentes fréquences : KTN (65/35) sur $\text{MgO}(100)$ .....	91
<b>II. Etude de films minces KTN dopés avec MgO : localisation et impact du dopage .....</b>	<b>96</b>
II.1 Caractérisations structurales des films déposés sur $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ .....	96
II.2 Caractérisations diélectriques à basses fréquences.....	103
II.2.a Caractérisations structurales et microstructurales .....	103
II.2.b Caractérisations diélectriques .....	105
<b>Conclusion.....</b>	<b>114</b>

# **CHAPITRE IV : COUCHES MINCES DU MATERIAU DIELECTRIQUE : $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$**

<b>Introduction .....</b>	<b>117</b>
<b>I. Diélectrique relaxeur <math>\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}</math> .....</b>	<b>118</b>
I.1 Structure pyrochlore.....	118
I.2 Pyrochlores déficitaires.....	120
I.3 La pyrochlore $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$ .....	120
<b>II. Dépôts de films minces par PLD .....</b>	<b>123</b>
II.1 Préparation des cibles .....	123
II.2 Conditions de dépôt .....	124
II.3 Dépôts de films minces sur le substrat $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ .....	125
II.3.a Caractérisations structurales par DRX .....	125
II.3.b Relations d'épitaxie.....	128
II.3.c Caractérisations microstructurales.....	129
II.4 Dépôts sur le substrat de saphir R .....	132
II.4.a Caractérisations structurales par DRX .....	132
II.4.b Caractérisations microstructurales.....	134
II.4.c Relations d'épitaxie, mode de croissance .....	135
II.5 Phénomène d'interface entre le substrat et la couche mince.....	138
II.6 Films minces de pyrochlore BZN déficitaires en bismuth et zinc.....	141
<b>III. Films minces déposés par CSD.....</b>	<b>145</b>
III.1 Influence de la température de cristallisation sur les caractéristiques des films déposés sur $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ et saphir R .....	145
III.1.a Caractérisations structurales .....	145
III.1.b Caractérisations microstructurales et chimiques .....	148
III.2 Dépôt sur des substrats de grande surface : optimisation des conditions de dépôt....	150
III.2.a Influence des conditions de dépôts (spin coater).....	150
III.2.b Influence de la viscosité et du processus de croissance.....	152
<b>IV. Caractérisations physiques des films minces de BZN déposés par PLD .....</b>	<b>156</b>
IV.1 Effet de l'épitaxie sur les caractéristiques diélectriques.....	156
IV.2 Effet de la microstructure sur les caractéristiques diélectriques et optiques.....	159
IV.2.a Films BZN déposés sur substrat de $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ .....	160
IV.2.a Films BZN déposés sur substrat de saphir R.....	161
<b>Conclusion.....</b>	<b>163</b>

# **CHAPITRE V : HETEROSTRUCTURES MULTICOUCHES ASSOCIANT $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ AVEC $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$**

<b>Introduction .....</b>	<b>165</b>
---------------------------	------------

## **I. Dépôt d'hétérostructures multicouches par ablation laser pulsé BZN-KTN/LAO(100)<sub>PC</sub> (étude préliminaire).....**

I.1 Hétérostructure de type BZN/KTN/LAO(100) <sub>PC</sub> .....	165
I.1.a Caractérisations structurales .....	165
I.1.b Caractérisations microstructurales et chimiques .....	167
I.2 Hétérostructure de type KTN/ BZN/LAO(100) <sub>PC</sub> .....	168
I.2.a Caractérisations structurales .....	168
I.2.b Caractérisations microstructurales et chimiques .....	170

## **II. Caractérisations diélectriques à basses fréquences et hautes fréquences des multicouches BZN/KTN/substrat .....**

II.1 Caractérisations à basses fréquences de multicouches déposées sur Pt(111)/Si(100). 173	
II.1.a Caractérisations structurales et microstructurales .....	173
II.1.b Caractérisations diélectriques .....	175
II.2 Caractérisations à hautes fréquences de multicouches déposées sur saphir R .....	178
II.2.a Caractérisations structurales et microstructurales .....	178
II.2.b Simulation des propriétés diélectriques par logiciel HFSS™ .....	180
II.2.c Mesures sur les lignes de transmission.....	181
II.3 Discussion des résultats obtenus à basses et à hautes fréquences .....	182

## **III. Dépôts d'hétérostructures multicouches par voie chimique en solution .....**

II.4 Hétérostructure multicouche BZN/KTN/LaAlO <sub>3</sub> (100) <sub>PC</sub> .....	186
II.5 Hétérostructure multicouche KTN/BZN/LaAlO <sub>3</sub> (100) <sub>PC</sub> .....	188

<b>Conclusion.....</b>	<b>190</b>
------------------------	------------

<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>192</b>
---	------------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>199</b>
---	------------

## **ANNEXES**

ANNEXE I : Compléments sur l'ellipsométrie spectroscopique .....	<b>213</b>
ANNEXE II : Mesures diélectriques à hautes fréquences sur dispositifs coplanaires.....	<b>215</b>
ANNEXE III : Mesures diélectriques en hyperfréquences par méthode en cavité résonnante, en guide rectangulaire, à l'aide d'une ligne de transmission.....	<b>219</b>
ANNEXE IV : Simulation des propriétés diélectriques des multicouches KTN-BZN par logiciel HFSS™ .....	<b>228</b>

# INTRODUCTION GENERALE



Durant ces 20 dernières années, des innovations technologiques impressionnantes ont touché le domaine de la microélectronique notamment celui des télécommunications. Ces innovations ont été possibles grâce aux avancées technologiques elles-mêmes, mais aussi grâce à l'association de nouveaux matériaux et aussi au travers de leur mise en forme qui a contribué à réduire la taille des dispositifs électroniques. En effet, la miniaturisation a été un moteur de cette évolution technologique, avec un contrôle à des échelles micrométriques voire nanométriques des matériaux. Le domaine des télécommunications suscite un vif intérêt, notamment avec les technologies sans fil, telles que la téléphonie sans fil, à laquelle sont associées aujourd'hui sur un même appareil le Bluetooth, GPS, Internet, etc. Chacune de ces technologies utilise ses propres standards de fréquences, qui peuvent en outre changer d'une zone géographique à une autre. Ceci nécessite l'intégration d'autant de dispositifs qu'il existe de normes et peut aller à l'encontre des exigences des utilisateurs en terme d'encombrement, de poids et de coût. Les industriels s'intéressent donc à la conception de dispositifs reconfigurables pour lesquels une simple application de tension, par exemple, changerait ces caractéristiques (fréquence de travail ou largeur de bande passante ...).

Parmi les matériaux envisageables, la famille des ferroélectriques présente de fortes potentialités avec une variation importante de la permittivité sous l'application d'un champ électrique [1-2]. L'intégration d'un tel matériau "agile" donnera accès à l'accordabilité des dispositifs associés. Le matériau le plus étudié à ce jour est le matériau  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST), dont la température de Curie,  $T_C$ , est ajustable par variation de la composition [3]. Les études ont montré une augmentation des performances de ce matériau avec une température d'utilisation proche de  $T_C$ . Cependant, malgré les progrès réalisés sur la synthèse, la plupart des matériaux ferroélectriques présentent des pertes diélectriques élevées freinant leur intégration directe dans les dispositifs agiles [4].

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés au matériau ferroélectrique  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) qui présente de fortes potentialités liées à ses propriétés (agilité de la permittivité, forts coefficients électro-optiques...) et dont la  $T_C$  peut également être contrôlée par la composition (rapport Ta/Nb) [5].

L'étude de ce matériau a fait l'objet de plusieurs thèses au sein de l'équipe CSM : A. Rousseau [6], A.-G. Moussavou [7] et Q. Simon [8]. Ces études ont pu souligner les performances et potentialités du matériau KTN pour son intégration dans les dispositifs hyperfréquences. Comme souligné précédemment, le ferroélectrique KTN souffre également



de pertes diélectriques importantes qui sont un obstacle pour son développement. Lors de la thèse de Q. Simon, des voies de dopages ont montré une bonne efficacité sur la réduction des pertes, notamment le dopage par MgO. Cet effet a bien été observé, cependant le rôle et les mécanismes qui influencent les propriétés diélectriques ne sont pas totalement élucidés, notamment en ce qui concerne la localisation du magnésium dans la couche.

Cette thèse a pour objectif de poursuivre l'étude approfondie de KTN et de développer de nouvelles hétérostructures multicouches dont le comportement diélectrique sera exploré, dans le but de réduire les pertes diélectriques, mais également de proposer *in fine* de nouveaux matériaux agiles. Dans ce contexte nous nous sommes intéressés à un matériau diélectrique à faibles pertes,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,9}$  (BZN), étudié sous forme de couches minces, puis, pour la première fois, en multicouche avec KTN.

Les travaux présentés ici, ont un aspect pluridisciplinaire faisant appel à des domaines de compétences variés allant de la synthèse des matériaux sous forme de couches minces jusqu'à l'étude de leur comportement dans des dispositifs électroniques simples. C'est dans ce contexte qu'une étroite collaboration a été mise en place entre l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et les équipes d'électroniques : l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes (IETR - UMR CNRS 6164) et le Laboratoire en Sciences et Technologie de l'Information de la Communication et de la Connaissance de Brest (Lab-STICC – UMR CNRS 3192). Cette collaboration initiée depuis plusieurs années a été soutenue jusqu'en juillet 2011 par un Programme de Recherche d'Intérêt Régional (PRIR) intitulé "Dispositifs hyperfréquences accordables faibles pertes pour les applications en télécommunication" (DISCOTEC).

Les recherches menées au cours de la thèse se sont focalisées dans un premier temps sur les couches minces de KTN et BZN, puis, dans un second temps, sur les hétérostructures multicouches associées.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les matériaux diélectriques et leurs propriétés et plus particulièrement ceux de la famille des ferroélectriques présentant de fortes potentialités. Nous évoquerons ensuite le contexte de l'étude et les motivations qui incitent à mener de nombreuses recherches sur la conception de systèmes de télécommunication sans fil

avant de comparer les différentes solutions technologiques aujourd'hui envisageables. Nous décrirons enfin les différents moyens mis en œuvre pour réduire les pertes diélectriques dans les dispositifs agiles en hyperfréquences.

Le second chapitre sera dédié à la description des moyens techniques de synthèse et de caractérisations de couches minces. Nous décrirons d'abord les deux techniques de dépôt utilisées : l'ablation laser pulsé et la voie chimique en solution par *spin coating*. Puis, nous présenterons les différentes techniques de caractérisations structurales, microstructurales et physiques utilisées lors de ces travaux de thèse.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude du matériau KTN dopé et non-dopé sous forme de couches minces. Nous présenterons dans une première partie les études structurales et microstructurales, ainsi qu'une étude de microscopie électronique en transmission sur des films de KTN non-dopés, avec l'observation et l'analyse de domaines ferroélectriques. Des mesures de propriétés diélectriques sur dispositifs hyperfréquences pour des fréquences allant de 1 GHz à 67 GHz seront analysées. La seconde partie sera dédiée à l'étude des films dopés de KTN où la combinaison des caractérisations structurales et diélectriques à basses fréquences a permis d'apporter des éléments de réponse sur les effets du dopant (MgO).

Le quatrième chapitre portera sur l'étude du matériau diélectrique à faibles pertes  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  (BZN) qui sera associé par la suite au matériau KTN en multicouche. Dans ce chapitre, nous chercherons à connaître les caractéristiques structurales, microstructurales et les propriétés physiques des films minces de BZN seul avant de l'associer au matériau KTN. Nous montrerons la grande influence des conditions de dépôt par PLD sur l'orientation et la morphologie des films ainsi que leur impact sur les propriétés physiques (diélectriques et optiques). Les mesures diélectriques effectuées sur les films de BZN montre des propriétés diélectriques intéressantes pour son intégration seul et laisse présager des résultats intéressants pour les multicouches. Nous présenterons également les dépôts de films minces épitaxiés par CSD sur des substrats de taille classique et une première phase de l'optimisation des conditions de dépôt sur des substrats de plus grande taille.

Le dernier chapitre traitera des hétérostructures multicouches de KTN avec BZN. Nous présenterons tout d'abord une étude préliminaire dédiée à l'optimisation et au contrôle du dépôt de multicouches par ablation laser pulsé. Nous discuterons des résultats obtenus à

partir des mesures des propriétés diélectriques à basses fréquences (sur capacité Métal-Isolant-Métal) et hautes fréquences (sur dispositif coplanaire). Enfin, nous montrerons les différences observées entre les multicouches déposées par ablation laser pulsé et par voie chimique en solution.

*Ce travail a été soutenu par la Région Bretagne dans le cadre du PRIR DISCOTEC (2007-2010) et par une allocation de recherche du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche (MESR).*

# CHAPITRE I :

## MATERIAUX DIELECTRIQUES ET FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS D'ACCORDABILITE DANS LE DOMAINE DES MICRO-ONDES



## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les propriétés des matériaux diélectriques et les phénomènes physiques propres à cette famille de matériaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés des matériaux ferroélectriques qui leur confèrent de fortes potentialités. Dans un second temps, nous évoquerons le contexte de l'étude et les motivations qui expliquent les nombreuses recherches, privées ou publiques, menées sur les innovations technologiques pour la télécommunication sans fil. Nous dresserons ensuite un état de l'art des différentes solutions technologiques retenues en vue de réaliser des dispositifs agiles en hyperfréquences. Enfin, nous présenterons le matériau ferroélectrique  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , sur lequel portera cette étude. Finalement, nous proposerons une liste de stratégies permettant une amélioration des propriétés diélectriques pour les applications en hyperfréquences.

## **I. Diélectriques et ferroélectriques : généralités**

### **I.1 Généralités**

Un matériau diélectrique est un matériau isolant électrique. Ses porteurs de charges ne pourront pas se déplacer de manière macroscopique et induire un phénomène de conduction. En effet, la principale caractéristique de ce matériau est la capacité à se polariser sous l'application d'un champ électrique. De nombreux matériaux font partie de cette catégorie, quelle que soit leur forme : gaz, liquide et solide, néanmoins nous n'aborderons que les solides diélectriques oxydes lors de cette étude.

#### *I.1.a Phénomène de polarisation et constante diélectrique*

Sous l'application d'un champ électrique extérieur, les charges positives et négatives présentes dans un matériau polarisable se déplacent dans le sens inverse créant ainsi une dissymétrie à l'origine des moments dipolaires électriques  $\vec{P}_i$  [9]. À l'échelle macroscopique, l'application d'un champ  $\vec{E}$  sur un volume  $V$  provoque la polarisation du matériau telle que :

$$\vec{P} = \sum d\vec{P}_i / dV$$

Pour des matériaux diélectriques linéaires, la polarisation est proportionnelle au champ appliqué  $P_i = \varepsilon_0 \cdot \chi_{ij} \cdot E_j$ , où  $\chi_{ij}$  est le tenseur de susceptibilité électrique et  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ( $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{A}^2 \cdot \text{s}^4$ ). Lorsque le matériau possède des propriétés homogènes et isotropes, le tenseur se réduit à un scalaire et l'équation devient :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}$$

Cette dernière équation recombinée avec les équations de Maxwell, plus particulièrement avec celle donnant l'induction électrique  $\vec{D}$ , permet d'établir les relations suivantes :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \Rightarrow \vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} \text{ avec } \varepsilon_r = 1 + \chi$$

La permittivité relative ( $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ ) est la constante diélectrique liée à la polarisabilité du matériau. Cette polarisabilité est le résultat de différents mécanismes de déplacements, d'orientations de particules chargées sous l'effet du champ électrique agissant à différentes échelles de temps et d'espace (tableau I-1).

En outre, lorsque le matériau est soumis à un champ électrique sinusoïdal  $\vec{E} = \vec{E} \cdot e^{i\omega t}$ , un retard (ou déphasage  $\delta$ ) peut apparaître entre le champ appliqué  $\vec{E}$  et la polarisation induite dans le matériau  $\vec{P} = \vec{P}_0 \cdot e^{i\omega t}$ . La permittivité diélectrique peut alors être définie comme une grandeur complexe :

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r \cdot e^{i\delta} \quad \text{où} \quad \varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega)$$

$$\text{Avec } \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_r \cdot \cos(\delta) \text{ et } \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_r \cdot \sin(\delta)$$

Les pertes diélectriques (ou  $\tan\delta$ ) du matériau correspondent au rapport des parties imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique complexe :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

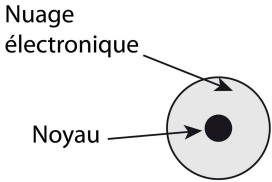
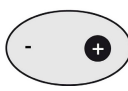
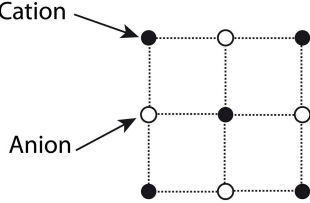
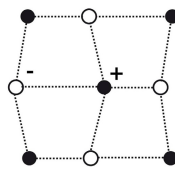
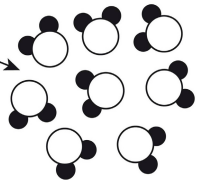
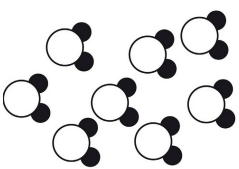
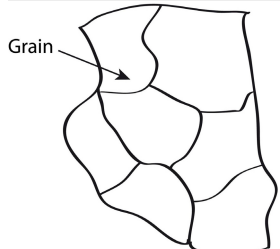
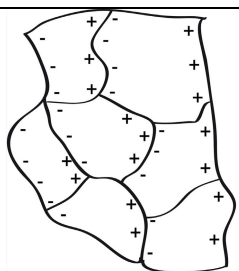
Type de polarisation	Schéma de la polarisation		Temps de réponse	Description
	En l'absence de champ ( $E = 0$ )	Sous champ électronique ( $E \neq 0$ )		
Electronique			$10^{-16}$ à $10^{-14}$ sec	Déformations du nuage électronique autour de l'atome.
Ionique ou atomique			$10^{-13}$ à $10^{-10}$ sec	Déplacements relatif d'ions de charges opposées.
Dipolaire			$10^{-3}$ à $10^{-19}$ sec	Déplacements de dipôles permanents, orientations de molécules polaires.
Charge d'espace ou dite interfaciale			$10^{-5}$ à $10^3$ sec	Déplacements de porteurs de charges libres aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains ...

Tableau I-1: Description des différents types de polarisabilité dans un matériau diélectrique [10].

Comme précisé précédemment, la permittivité diélectrique est une grandeur dépendante de la fréquence du signal. En effet, lorsque l'on observe les temps d'établissement des différents types de polarisabilité (électronique, atomique, dipolaire, et interfaciale), à certaines fréquences, certaines polarisabilités n'ont plus le temps de s'établir et d'induire une polarisation. La valeur de permittivité mesurée dans certaines gammes de fréquence sera ainsi induite par un ou plusieurs phénomènes de polarisabilité (figure I-1). Dans le domaine de fréquences optiques, la constante diélectrique est induite essentiellement par la polarisabilité électronique. Dans le domaine des fréquences électroniques, elle est induite par plusieurs types de polarisabilité.



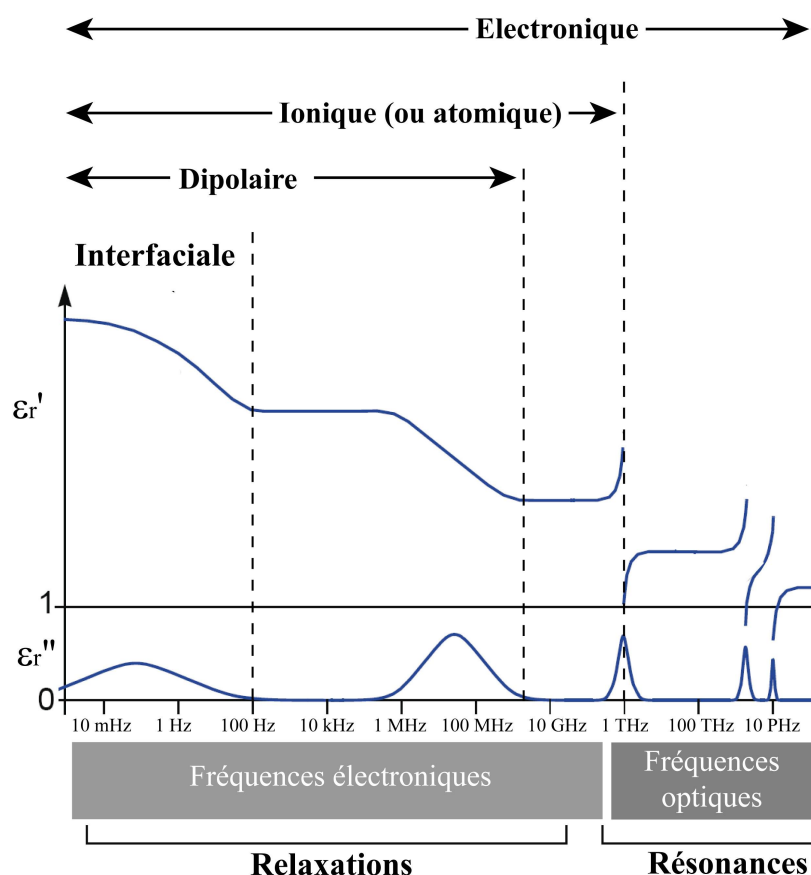


Figure I-1: Evolution de la partie réelle ( $\epsilon'$ ) et de la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence associée aux différents types de polarisabilité [11].

### I.1.b Phénomène de pertes diélectriques et conduction électrique

Un matériau diélectrique est choisi généralement pour ses capacités à se polariser et pour son comportement isolant. Le diélectrique parfait n'existe pas, les pertes diélectriques (définies par  $\tan\delta$ ) sont présentes et inévitables pouvant se traduire par un courant de fuite. L'aptitude que peut avoir le matériau à laisser passer les charges électriques sous l'application d'un champ électrique est donnée par sa conductivité  $\sigma$ . Elle se déduit de la partie imaginaire  $\epsilon''$  et dépend de la fréquence :

$$\sigma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \quad \text{avec la pulsation (s}^{-1}\text{)} \quad \omega = 2\pi \cdot f$$

De nombreuses études ont été menées pour comprendre l'origine de ces pertes diélectriques en associant toutes les caractéristiques du matériau. Les pertes diélectriques peuvent être soit d'origine intrinsèque (propres au matériau et à sa structure) ou extrinsèque

(liées à la forme du matériau et à tout autre phénomène pouvant différer d'un échantillon à un autre) [1-2].

### Les pertes d'origine intrinsèque

Les pertes diélectriques d'origine intrinsèque sont propres au composé et ont souvent une contribution inférieure à celles d'origine extrinsèque sur les pertes globales. Elles correspondent aux pertes diélectriques mesurées sur un monocristal "parfait ou idéal". Elles sont associées aux interactions et au transfert d'énergie entre l'onde électromagnétique et les vibrations du réseau cristallin (phonons). Les mécanismes d'amortissement (mode mou, résonance et de transfert d'énergie) sont présents dans ces gammes de fréquences où les vibrations du réseau n'arrivent plus à suivre la fréquence du champ électrique. D'une manière générale, dans le domaine des micro-ondes et à la température ambiante, les pertes diélectriques d'un cristal sont proportionnelles à la température, la fréquence et la valeur de la permittivité diélectrique des matériaux ( $\tan \delta \propto \omega \varepsilon^x T^y$ ) [2, 12].

### Les pertes d'origine extrinsèque

De nombreuses différences sont observées entre les pertes diélectriques mesurées sur un monocristal et sur un matériau polycristallin sous forme massive ou en couche mince [2, 13]. Cette différence est expliquée par la présence de pertes diélectriques extrinsèques importantes. Ces pertes découlent de la présence de défauts (sur monocristal et/ou matériau polycristallin) et/ou d'autres facteurs propres au matériau. Il en est ainsi de lacunes ou d'impuretés, des joints de grains, de la taille des grains, de la densité de la matière, la présence ou non de domaines de polarisation et tout autre phénomène d'interface. Tous ces défauts peuvent induire des phénomènes de conduction qui sont à l'origine des courants de fuite mesurables. Ainsi, l'effet Schottky est le mécanisme de conduction qui traduit le mieux les pertes qui sont induites par un champ électrique, principalement à haute température, au niveau de l'interface électrode-matériau. L'effet Poole-Frenkel est lié, pour sa part, à la composition ; un écart à la stœchiométrie ou la présence d'impuretés créent des niveaux donneurs ou accepteurs d'électrons et sous l'action d'un champ électrique, les porteurs de charges peuvent se déplacer. Par exemple, il a été montré pour des couches minces de

$\text{SrTiO}_{3-x}$  ou  $\text{BaSrTiO}_{3-x}$ , qu'une sous-stœchiométrie en oxygène induit des courants de fuite, qui augmentent avec les lacunes en oxygène [14-15].

Ces pertes diélectriques d'origine extrinsèque, qui sont la contribution la plus importante des pertes diélectriques globales d'un matériau, peuvent être réduites notamment par le contrôle de la microstructure, de la composition, le choix de l'électrode, etc.

### I.1.c Phénomène de relaxation dans un matériau diélectrique

Les matériaux diélectriques relaxeurs sont des matériaux qui possèdent des propriétés diélectriques dépendantes de la fréquence du signal. En effet, sur des matériaux dits relaxeurs, l'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la température montre un décalage en température pour différentes fréquences (figure I-2). De nombreux matériaux comme les solutions solides de structure pérovskite [11, 16-18] ou les matériaux diélectriques de structure pyrochlore [19-20] possèdent ce comportement relaxeur. Les origines de ce comportement sont nombreuses et expliquées par des modèles physiques [21] basés sur : les fluctuations de composition et transitions diffuses [22], la superparaélectricité [23], les paires d'interactions [24], les verres dipolaires [25], les champs électriques aléatoires [26], les nano-domaines polaires [23]. La plupart des diélectriques relaxeurs sont des matériaux pour lesquels un des sites cationiques est en partie substitué. Cette substitution qui peut se faire de manière ordonnée [27] ou désordonnée [28] peut entraîner ces différents phénomènes jusqu'au comportement relaxeur.

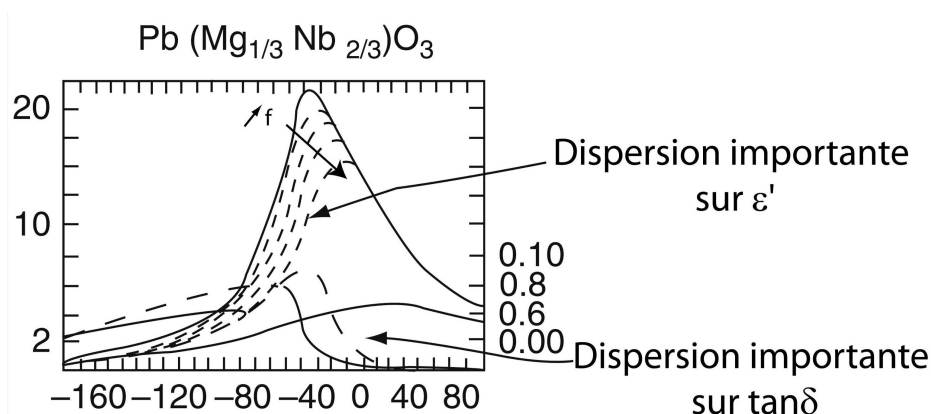


Figure I-2 : Comportement diélectrique du relaxeur  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  en fonction de la température : évolution de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques pour différentes fréquences de mesure [18].

### I.1.d Exemples de matériaux diélectriques

La famille des matériaux diélectriques est très vaste : polymères, verres, minéraux naturels, matériaux oxydes cristallins. Le tableau I-2 répertorie la permittivité de quelques matériaux. Parmi ces matériaux, notre étude se focalisera plus précisément sur ceux à forte permittivité correspondant aux matériaux ferroélectriques (marqués par une flèche dans le tableau).

Matériaux	Permittivité relative à 300K	Fréquence		Matériaux	Permittivité relative à 300K	Fréquence	
Air	1,005	-		TiO <sub>2</sub>	80 à 170	10 MHz - 10 GHz	
Nylons	3 à 4	1 MHz		Bi <sub>1,5</sub> Zn <sub>0,92</sub> Nb <sub>1,5</sub> O <sub>6,92</sub> [19, 29]	100-200	1 MHz - 1 GHz	
Quartz	~ 4	1 MHz		PbTiO <sub>3</sub>	~ 200	1 kHz	⇐
Pyrex ©	4 à 6	100 MHz		PbTe	40 à 450	1 GHz - 10 GHz	
Verre silice	4,5 à 10,1	100 MHz		CaTiO <sub>3</sub>	~ 165	1 kHz	⇐
Diamant	5 à 6	1 MHz		KTaO <sub>3</sub>	~ 250	20 MHz	⇐
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 10	1 kHz - 1 GHz		KNbO <sub>3</sub>	~ 700	1 KHz	⇐
Si	~ 12	1 kHz		SrTiO <sub>3</sub>	200-3000	1 kHz	⇐
ZrO <sub>2</sub>	~ 12	10 MHz		BaTiO <sub>3</sub>	80 à 4000	1 MHz- 1 GHz	⇐
PbO	~ 26	2 GHz		K(Ta,Nb)O <sub>3</sub>	6000 à 34000	10 MHz	⇐
Eau	80-40	1 kHz - 20 GHz		Pb(Mg <sub>1/3</sub> ,Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	10000	1 kHz	⇐

Tableau I-2 : Constantes diélectriques de différents matériaux à température ambiante [30].

## I.2 Les matériaux ferroélectriques

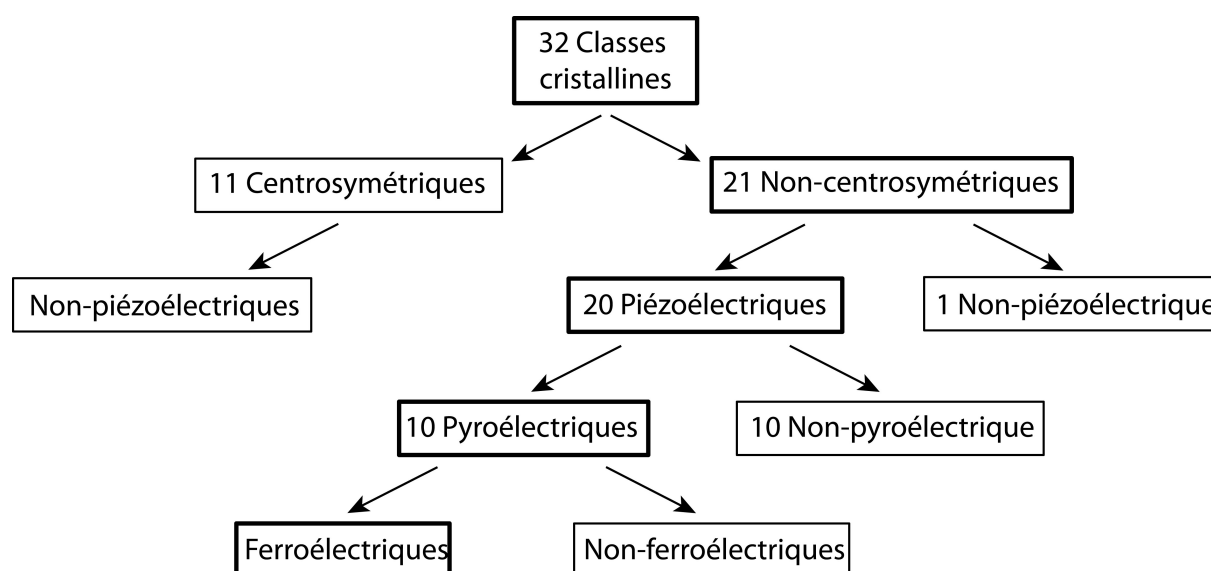
### I.2.a Historique

L'histoire des matériaux ferroélectriques commence à la fin du 19<sup>ème</sup> - début du 20<sup>ème</sup> siècle [31]. De nombreux scientifiques ont été reconnus pour leurs recherches dans ce domaine tels que les frères Jacques et Pierre Curie (1880 : découverte de la pyroélectricité sur le sel de Rochelle), Joseph Valasek (1920 : première présentation de l'existence d'une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique sur les sels de Seignette), Hans

Mueller (1935-1940 : introduction du terme de ferroélectricité lors d'une étude sur les sels de Seignette). C'est la découverte du titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) en 1940 qui a amorcé l'intérêt porté sur la ferroélectricité et les nombreuses recherches qui ont été faites sur ces matériaux jusqu'à nos jours. Ces matériaux possèdent de multiples propriétés et caractéristiques physiques permettant de les retrouver dans de nombreuses applications telles que la microélectronique, la micromécanique ou encore l'optique.

### *I.2.b Aspect cristallographique et structure pérovskite*

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui possèdent des caractéristiques structurales bien particulières. En effet, l'agencement des charges, régi par la symétrie du matériau, influe fortement sur les propriétés. Suivant la symétrie du matériau une classification peut se faire en 32 classes cristallines. Parmi ces 32 classes, seules quelques-unes permettent des propriétés ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques font partie d'un sous-ensemble : les matériaux pyroélectriques appartenant eux-mêmes à la famille des matériaux piézoélectriques qui eux possèdent une classe cristalline non-centrosymétrique (figure I-3).



*Figure I-3 : Les différentes classes cristallines associées aux propriétés des matériaux ferroélectriques.*

Les pérovskites sont très étudiées depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle pour leur propriétés ferroélectrique, pyroélectrique et piézoélectrique. Cette famille de formule générale  $ABO_3$ , où A est un cation de grande taille et B un cation de petite taille, peut être formée de différentes combinaisons de cations de valences différentes telles que  $A^{3+}B^{3+}O_3$  (ex :  $BiScO_3$ , ...),  $A^{2+}B^{4+}O_3$  (ex :  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ , ...) ou bien  $A^{+}B^{5+}O_3$  (ex :  $KNbO_3$ ,  $KTaO_3$ , ...). La structure pérovskite idéale représentée sur la figure I-4 est la structure de symétrie cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , dans laquelle les gros cations A sont situés sur les sommets du cube, le petit cation B au centre du cube et les atomes d'oxygène occupent le centre des faces. La structure peut aussi être décrite comme un réseau d'octaèdres  $BO_6$  reliés par leurs sommets, les cations A occupant l'espace entre ces octaèdres. Cette maille admet un centre de symétrie, interdisant la présence d'une polarisation spontanée. L'ion  $B^{y+}$  peut néanmoins se déplacer dans la cavité octaédrique sous l'action d'un champ électrique. Cette maille est généralement représentative du matériau à haute température correspondant à la phase paraélectrique du matériau ferroélectrique.

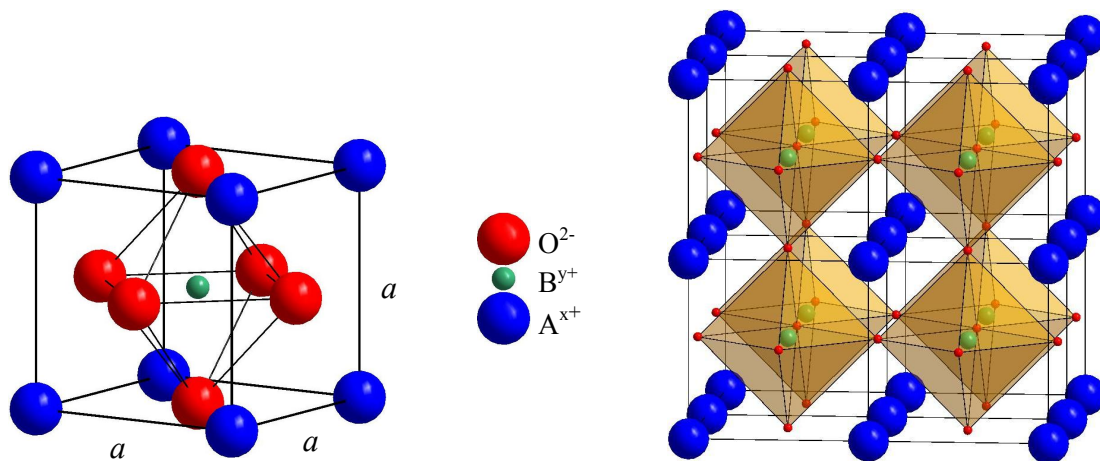


Figure I-4 : Représentation de la structure pérovskite dans sa phase cubique.

Un facteur de stabilité empirique a été défini pour la structure pérovskite, le facteur de Goldschmidt. Il se base simplement sur des critères de taille des cations par rapport à celui de l'oxygène et est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}$$

avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  les rayons des ions  $A^{x+}$ ,  $B^{y+}$  et  $O^{2-}$ , respectivement.

La structure pérovskite est dite stable lorsque le facteur  $t$  est proche de 1 (c'est-à-dire compris entre 0,88 et 1,09), la structure se rapprochant alors d'une symétrie cubique centrosymétrique. Lorsque ce facteur s'éloigne de 1, des rotations et des distorsions sont observées dans le réseau d'octaèdres afin de garder des distances cation-oxygène suffisantes pour la liaison, la symétrie devient non-cubique, donc non-centrosymétrique. Le caractère ionique de la liaison est un paramètre qui entre également en compte dans la stabilité de la structure pérovskite ; plus il sera élevé et plus la structure sera stable.

### *1.2.c Transition de phase*

Le phénomène de ferroélectricité apparaît, pour un composé donné, en dessous d'une certaine température,  $T_C$ , appelée température de Curie. Dans la famille des cristaux ferroélectriques, deux types de transition sont observés : la transition dite ordre-désordre, et la transition dite displacive. La transition ordre-désordre correspond à une mise en ordre des moments dipolaires, initialement présents dans la maille et non-corrélés d'une maille à l'autre. Cette mise en ordre, sans changement structural, donne lieu à une polarisation macroscopique.

La transition dite displacive caractérise souvent les transitions que peut subir un ferroélectrique à structure pérovskite. La diminution de température entraîne plusieurs changements structuraux qui abaissent la symétrie du matériau. En effet, le degré de symétrie est diminué lors de la transition de la phase paraélectrique (de symétrie  $Pm\bar{3}m$ ) à la phase ferroélectrique (de groupe de symétrie  $4mm$ ) non centrosymétrique, par exemple. Lors de cette transition, et après le déplacement de l'ion  $B^{y+}$  et la distorsion des octaèdres d'oxygène, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus, créant un moment dipolaire dans la structure suivant la direction d'élongation.

D'un point de vue thermodynamique, cette transition peut être expliquée par la théorie de Landau (complétée par Devonshire [32-33]) exprimant l'énergie libre du système en fonction de la polarisation (paramètre d'ordre). Cette théorie est détaillée dans de nombreux ouvrages pour différents types de transitions [12]. Pour illustrer ce phénomène d'une manière simple, nous choisirons une transition ferroélectrique-paraélectrique de type displacive dans une structure pérovskite. L'allure de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre (la polarisation qui est liée à la position de l'atome central) est présentée sur la [figure I-5](#).

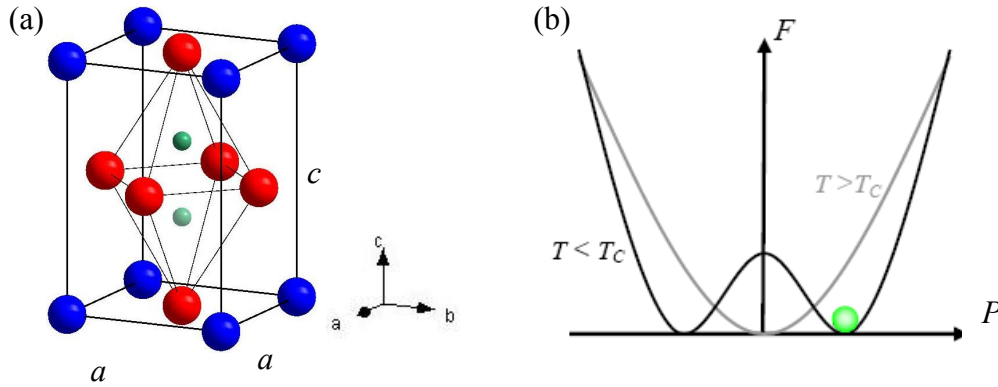


Figure I-5 : (a) Représentation de la structure dans sa phase ferroélectrique (ici quadratique,  $T < T_c$ ), et (b) variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation (ici liée au déplacement de l'ion  $B^{v+}$  sur l'axe  $\vec{c}$ ), à  $T > T_c$  et  $T < T_c$  [12].

Dans la phase paraélectrique à haute température, l'énergie libre est minimale lorsque l'atome B occupe la position centrale de l'octaèdre régulier d'oxygène. Au contraire, dans la phase ferroélectrique, l'énergie libre est au plus bas pour 2 valeurs de polarisation correspondant aux 2 puits de potentiel, l'atome B possède 2 positions stables dans l'octaèdre allongé suivant une direction particulière.

La polarisation des matériaux dépendra fortement de la direction dans laquelle la maille s'étire. En effet, si nous prenons un monocristal  $\text{BaTiO}_3$  comme exemple, il subit des transformations cristallographiques lors d'un refroidissement induisant des changements de direction de polarisation (figure I-6). A haute température  $\text{BaTiO}_3$  possède une maille cubique et se trouve dans sa phase paraélectrique. Pour les phases ferroélectriques, la polarisation est présente suivant des axes particuliers de la maille :  $\langle 001 \rangle$  pour la phase quadratique,  $\langle 011 \rangle$  pour la phase orthorhombique et  $\langle 111 \rangle$  pour la phase rhomboédrique [34].



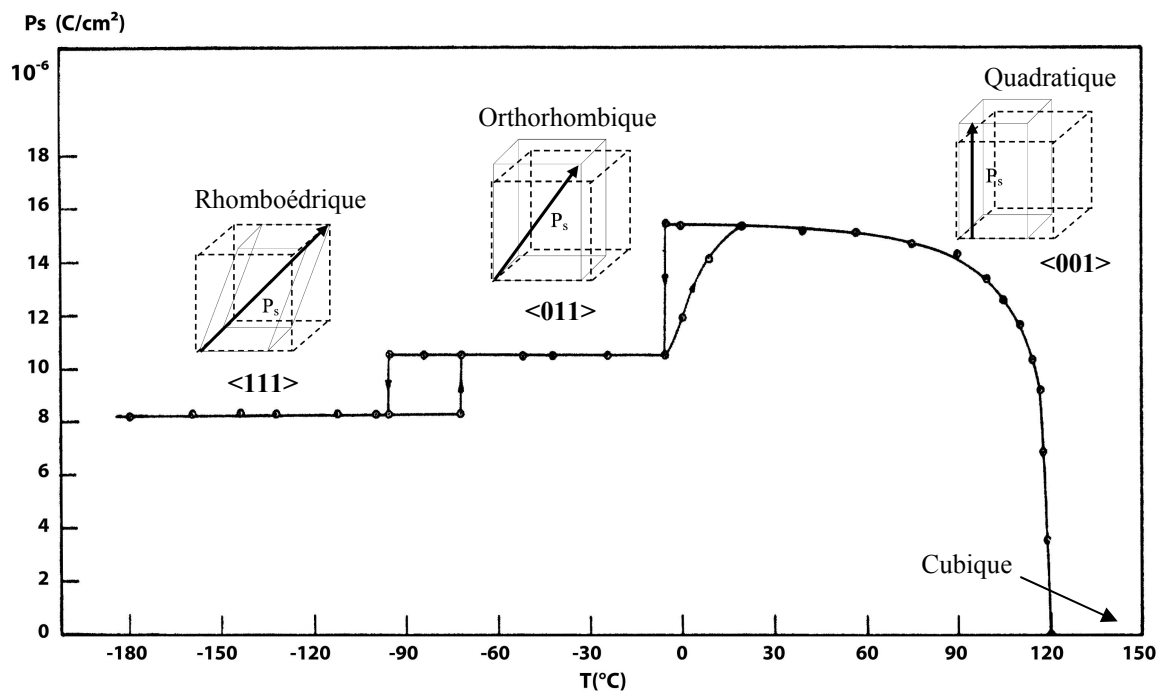


Figure I-6 : Evolution de la polarisation en fonction de la température pour un cristal de  $\text{BaTiO}_3$  et représentation de la direction de polarisation pour chaque maille par rapport à la maille cubique haute température [34].

Lors de chaque transition cristallographique, la constante diélectrique subit quelques anomalies ainsi que lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique. La valeur de la permittivité augmente autour de la température de Curie pour atteindre un maximum à  $T_C$  (figure I-7).

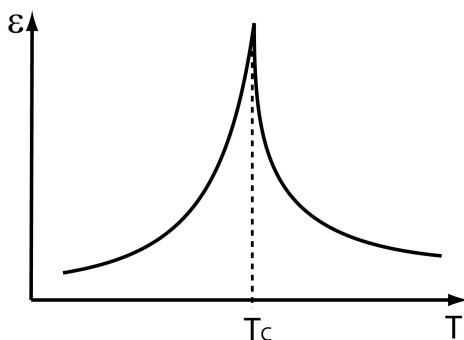


Figure I-7 : Evolution de la valeur de la constante diélectrique en fonction de la température proche de la température de Curie.

Au-delà de la température de Curie, la valeur de la permittivité suit une loi de type Curie-Weiss :

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{avec } T > T_C$$

La transition para-ferroélectrique peut être du 1<sup>er</sup> ordre ou du 2<sup>nd</sup> ordre. La différence entre ces 2 types de transition est la variation des grandeurs physiques qui est abrupte pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre et continue pour une transition du 2<sup>nd</sup> ordre. Dans le cas d'une transition du 1<sup>er</sup> ordre, une discontinuité sur l'évolution des grandeurs physiques en fonction de la température est observée sur la valeur de la polarisation à  $T_C$ , sur la courbe de  $1/\varepsilon$ , donnant une valeur de  $T_C$  supérieure à la température  $T_0$  prédite par la loi de Curie-Weiss (Figure I-8). Si l'on regarde l'énergie libre du système près de  $T_C$ , lors d'une transition du premier ordre, il y a coexistence des 2 phases à la température de Curie, c'est-à-dire que le système est tout aussi stable dans sa phase ferroélectrique que paraélectrique.

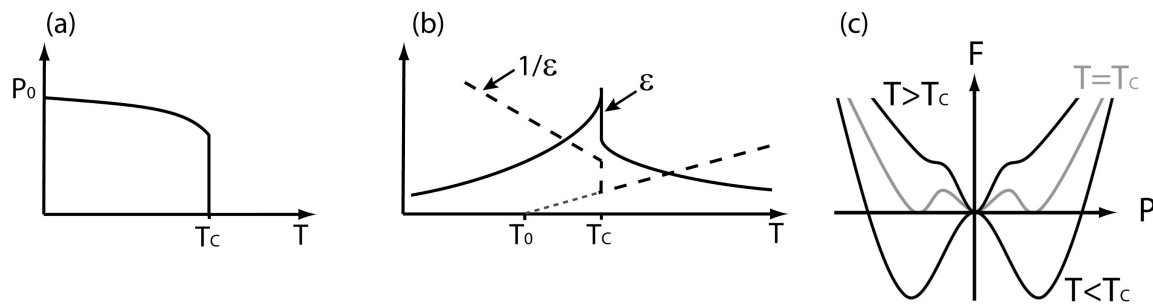


Figure I-8 : Variation de (a) la polarisation, (b) la permittivité et l'inverse de la permittivité en fonction de la température du matériau, et (c) la variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation à différentes températures pour une transition du 1<sup>er</sup> ordre.

Dans le cas d'une transition du 2<sup>nd</sup> ordre (figure I-9), l'évolution des grandeurs physiques ne présentent pas de discontinuité en fonction de la température : une variation continue pour la valeur de la polarisation et la température de Curie déterminée par la courbe  $1/\varepsilon = f(T)$  est confondue avec  $T_0$  prédite par la loi de Curie-Weiss. L'énergie libre ne présente qu'un minimum, près de  $T_C$ , et le paramètre d'ordre au passage de la transition est continu.

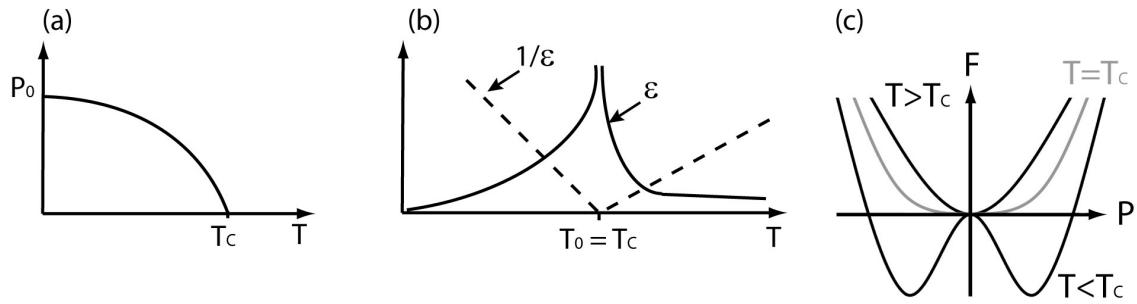


Figure I-9 : Variation de (a) la polarisation, (b) de la permittivité et l'inverse de la permittivité en fonction de la température du matériau, (c) variation de l'énergie libre en fonction de la polarisation à différentes températures pour une transition du 2<sup>nd</sup> ordre.

### I.2.d Propriétés macroscopiques

#### Le cycle d'hystérésis

Comme pour tout diélectrique, l'une des premières grandeurs physiques mesurables pour un matériau ferroélectrique est la polarisation. La signature du matériau ferroélectrique est la présence d'une polarisation rémanente après avoir appliqué un champ électrique, polarisation renversable par inversion du signe du champ électrique. Lorsque l'on applique un cycle en tension ( $0 \rightarrow +E \rightarrow -E \rightarrow 0$ ) un cycle d'hystérésis sur la valeur de la polarisation apparaît (figure I-10-(a)). A champ nul (1), la polarisation macroscopique nulle mesurée est la somme de domaines de polarisation orientés aléatoirement. Lorsque le champ électrique augmente (2), les domaines de polarisation vont s'orienter dans la direction du champ électrique et grandir jusqu'à coalescer pour donner au matériau une polarisation limite ( $P_s$ ) (3). Lorsque la tension diminue à 0 V (4), une partie des domaines vont se désorienter laissant ainsi apparaître une polarisation rémanente. Pour rendre la polarisation nulle, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique  $-E_c$  (champ coercitif) (5). Contrairement à la phase ferroélectrique, la phase paraélectrique possède une réversibilité totale de sa polarisation sous champ électrique (figure I-10-(b)).

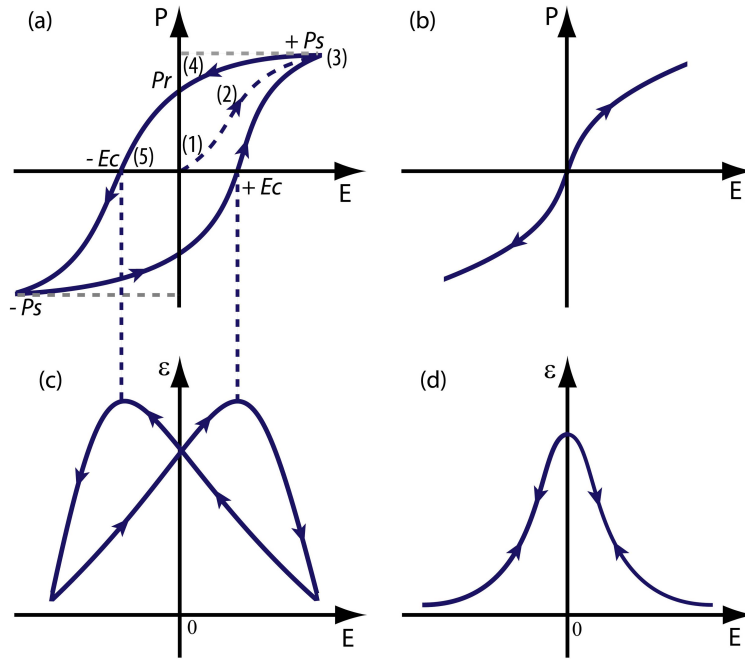


Figure I-10 : (a) et (b) Cycle de polarisation, (c) et (d) évolution de la permittivité diélectrique d'un matériau ferroélectrique en fonction du champ électrique appliqué, à des températures (a) et (c)  $T < T_C$  et (b) et (d)  $T > T_C$ .

### La non-linéarité de la permittivité diélectrique

De la même manière que la polarisation, le matériau possède une non-linéarité de la permittivité sous champ électrique (Figure I-10). Pour la phase ferroélectrique le cycle d'hystérésis se retrouve sur la variation de la permittivité, et pour la phase paraélectrique une réversibilité de la valeur de la permittivité est observée quel que soit le champ électrique appliqué. On peut donc définir une accordabilité (ou agilité) correspondant au rapport de la différence des permittivités observées sans et avec l'application d'un champ électrique sur la valeur de la permittivité diélectrique à champ nul :

$$Agilité(\%) = \frac{\epsilon_{0v/cm} - \epsilon_{E\max}}{\epsilon_{0v/cm}}$$

### *I.2.e Applications des matériaux ferroélectriques*

Les matériaux ferroélectriques sont riches par leurs propriétés et la modulabilité de celles-ci [35]. Comme montré précédemment, en plus d'être un diélectrique à forte

permittivité et d'avoir des propriétés ferroélectriques, ils possèdent aussi des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Ces trois propriétés sont liées à des mécanismes qui agissent sur la polarisation du matériau sous l'action d'une contrainte extérieure : la contrainte mécanique (piézoélectricité), la température (pyroélectricité), le champ électrique (ferroélectricité) (Tableau I-3). Pour une application donnée, il est nécessaire d'avoir une caractéristique bien particulière du matériau ferroélectrique qui peut être modulée grâce à sa forme (massive, couches minces ...) et sa composition (choix des cations, solutions solides ...).

Commandes extérieures	Caractéristiques et propriétés physiques recherchées	Applications
	Grande permittivité	Condensateurs de fortes capacités ou couches minces ...
Contrainte mécanique	Piézoélectricité : une contrainte induit un champ électrique	Capteurs de mouvement
Champ électrique	Piézoélectricité inverse : un champ électrique induit une déformation mécanique (ou mouvement)	Micromoteurs
Température	Pyroélectricité et sensibilité aux températures	Thermomètres, détecteurs infrarouges ... Microélectronique
	Absorption de fréquences électromagnétiques, pertes diélectriques importantes sur une gamme de fréquences	Filtres, Revêtements antiradars, Peintures absorbantes (four micro-onde)
	Emission et réception d'ondes	Antennes (satellites, wifi, téléphones portables)
	Réflexion d'ondes	Déphaseurs, lignes de propagation ...
Champ électrique	Ferroélectricité : cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Mémoires (FeRAM© : Ferroelectric Random Access Memory)
Champ électrique	Accordabilité de la permittivité	Condensateurs accordables, filtres et résonateurs dans la gamme des hyperfréquences.

Tableau I-3 : Quelques applications envisageables pour un matériau ferroélectrique en fonction des caractéristiques recherchées.

## **II. Matériaux accordables pour des dispositifs agiles en hyperfréquences**

### **II.1 Généralités sur les dispositifs agiles en hyperfréquences**

#### *II.1.a Contexte et motivations*

Ces dernières années, les progrès réalisés dans le domaine des technologies innovantes sont impressionnants. Les innovations dans le domaine de la microélectronique sont d'autant plus importantes qu'une technologie inventée un jour sera dépassée 2 à 5 ans après sa mise sur le marché. En effet, la découverte de nouveaux matériaux ou composants aux propriétés très originales a permis de gros progrès sur le marché de l'électronique (ordinateur, appareil photo, téléphonie, télévision, etc.) et surtout à un coût abordable. La miniaturisation des matériaux à l'échelle micrométrique voire nanométrique (couches minces, nanotubes, nano-objets ...) a également permis de modifier ou de combiner différentes propriétés entre elles. Le domaine des télécommunications suscite un grand intérêt avec de nombreuses innovations, plus particulièrement la télécommunication sans fil, avec le développement de nouvelles technologies de télécommunication (téléphonie, Bluetooth, GPS, Internet, liaisons par satellites...). Chacune d'entre elles possède une bande de fréquences d'utilisation bien définie et située dans le domaine des micro-ondes (aussi appelées hyperfréquences).

La figure I-11 donne un aperçu des moyens de télécommunication sans fil utilisés avec approximativement leur bande de fréquence d'utilisation entre 300 MHz et 300 GHz [36]. La téléphonie, par exemple, illustre très bien les attentes et intérêts des particuliers et des industriels aujourd'hui. En plus d'utiliser les réseaux de téléphonie, dont les fréquences peuvent différer d'une zone géographique à l'autre, les téléphones sont aussi équipés de terminaux de réception Bluetooth, wifi, GPS qui requièrent également différentes fréquences d'utilisation. Dans un objectif de miniaturisation et de réduction de coût et de consommation d'énergie (à la fabrication comme à l'utilisation), les industriels ont tout intérêt à concevoir un nouveau système de télécommunication capable de s'adapter à plusieurs fréquences d'utilisation envisageables pour un appareil donné. Effectivement, au lieu d'avoir un appareil composé d'autant de terminaux que de fréquences d'émission/réception (composants passifs), utiliser un seul terminal qui sera capable de s'adapter à différentes fréquences c'est-à-dire un terminal reconfigurable (agile ou encore accordable) sera un grand avantage. Le domaine

militaire et spatial porte aussi un grand intérêt à ce type de technologie où la furtivité pourrait être augmentée. En effet, être capable de changer la bande passante régulièrement sur une large gamme de fréquences pour les systèmes embarqués peut être un atout [37].

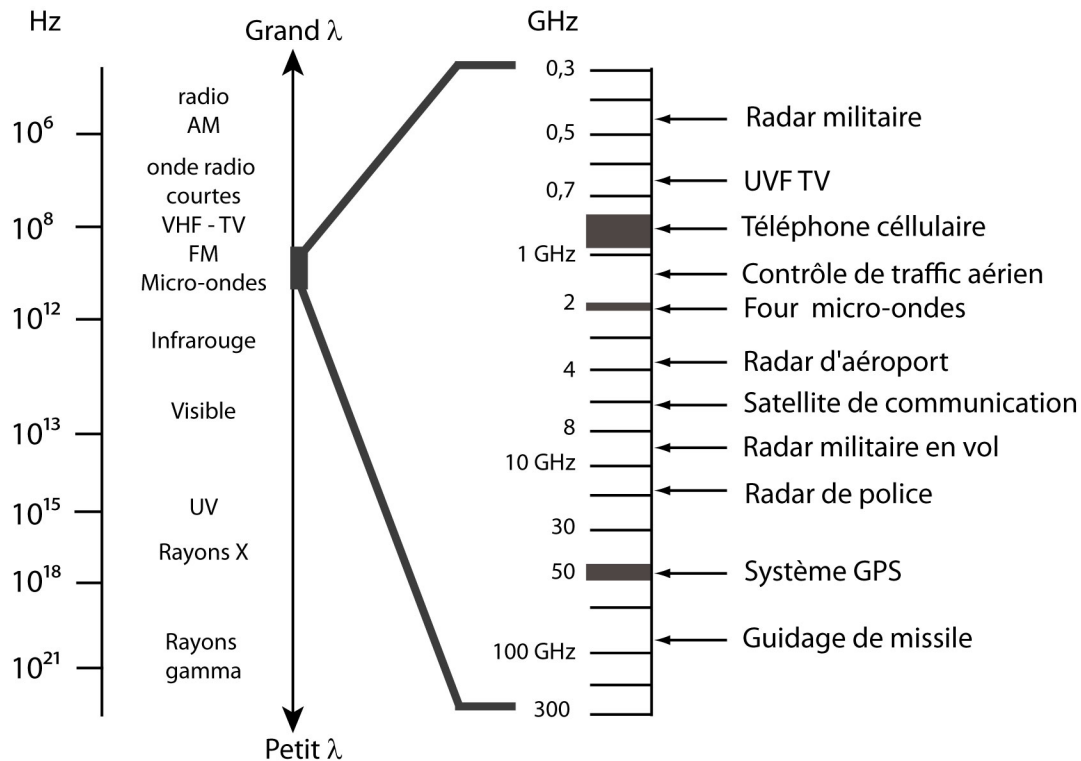


Figure I-11 : Echelle en fréquence du spectre électromagnétique et détails des applications micro-ondes [36].

### II.1.b Différents types de technologies

Les dispositifs accordables sont généralement des éléments localisés qui ont la capacité d'avoir une grandeur physique ajustable par une commande extérieure (électrique, magnétique, optique ...). Les circuits R, L, C permettent de filtrer les fréquences des signaux électroniques et sont très utilisés, comme par exemple dans les téléphones portables pour sélectionner la fréquence de réception du signal suivant la zone géographique dans laquelle ils sont utilisés. La bande passante du signal est définie par les caractéristiques du circuit R, L, C : la résistance R, l'inductance L et la capacité C. Dans un téléphone on trouvera donc autant de circuits R, L, C qu'il existe de fréquences d'utilisation ; ainsi, l'utilisation d'une capacité accordable permettrait de recevoir différentes fréquences en ayant un seul circuit.

De nombreuses technologies utilisant différents types de matériaux pour l'accordabilité des dispositifs micro-ondes sont déjà mises au point. Parmi celles-ci, citons la technologie dite mécanique mais aussi celle à base de matériaux semi-conducteurs, magnétiques, ferroélectriques, de cristaux liquides. Dans cette partie nous décrirons brièvement quelques technologies possibles qui sont répertoriées dans le tableau I-4.

### Technologie dite mécanique

La technologie dite mécanique a été la première utilisée pour composants accordables [1]. Le fonctionnement est assez simple : la capacité du dispositif est modifiée par le biais d'une action mécanique manuelle ou par effet piézoélectrique inverse. Cette technologie permet d'avoir des dispositifs avec de très faibles pertes. Cependant ceux-ci sont sensibles aux vibrations avec des temps de réponse relativement élevés entre le moment de l'application de la commande et la réponse. Dans cette catégorie on retrouve, depuis quelques années, les dispositifs MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) qui peuvent être utilisés comme interrupteur, capteur ou actionneur. Leur fonctionnement, sous champ électrique, peut être assimilé à des capacités variables, avec une modification de la distance entre électrodes dont l'une est recouverte par un diélectrique. Ces dispositifs demandent une grande attention lors de leur mise en œuvre pour laquelle l'encapsulation (mise sous vide) et l'opération d'usage sont à l'origine du coût de fabrication qui peut être relativement élevé.

### Technologie à base de matériaux magnétiques

Les dispositifs agiles utilisant la technologie dite magnétique mettent à profit les propriétés de non-linéarité de la perméabilité magnétique sous l'action d'un champ magnétique [1]. Cette technologie permet d'avoir une bonne sélectivité en fréquence dans une très grande gamme de fréquences. Cependant un inconvénient est la nécessité de disposer d'un champ magnétique suffisant pour permettre cette agilité, et donc augmente l'encombrement du dispositif (dimensions des bobines).



### Technologie à base de matériaux semi-conducteurs

Tous les dispositifs varactors (jonction, hétérojonction, Schottky, MOS...) et les transistors, à base de semi-conducteurs, sont couramment utilisés pour l'accordabilité micro-ondes [1]. Aujourd'hui, ce sont les composants avec le meilleur compromis qualité-coût, utilisés dans le domaine civil comme militaire. Ils possèdent une bonne efficacité (sélectivité en fréquence et rapidité), néanmoins comme de nombreux dispositifs actuellement utilisés, ils souffrent de la présence de pertes d'insertion assez importantes, avec une consommation en puissance qui ne peut être négligée.

### Technologie à base de matériaux à cristaux liquides

Pour des applications d'accordabilité en hyperfréquences, les cristaux liquides sont utilisés dans leurs phases nématiques où les propriétés d'anisotropie sont mises à profit pour l'accordabilité du matériau [1]. Lorsqu'il est placé entre deux électrodes et sous l'action d'un champ électrique, la capacité du matériau se modifie procurant ainsi des propriétés d'agilité. En utilisant cette technologie, il est possible d'avoir une grande agilité sous champ faible, cependant le temps de réponse reste relativement lent. La mise en œuvre de ces composants qui est délicate (étanchéité) et leur encombrement sont des facteurs limitants pour leur industrialisation.

### Technologie à base de matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques ont eux des propriétés très particulières lorsque l'on applique un champ électrique, comme la non-linéarité de la permittivité [1]. Cette technologie n'est pas consommatrice d'énergie : peu d'énergie suffit pour changer les propriétés du matériau avec des temps de réponse courts. L'intégration et la mise en œuvre se font d'une manière assez simple, en massif ou bien sous forme de couche mince. L'inconvénient majeur est la présence de pertes diélectriques trop importantes induisant des pertes globales élevées lors de leur intégration dans des dispositifs accordables en hyperfréquences.

### Les nanotubes de carbone

La découverte des nanotubes de carbone a suscité de nombreuses interrogations et a été initiatrice de nombreuses recherches pour en évaluer les propriétés et les applications possibles [4]. Les résultats récents sur le composite silicium / nanotubes de carbone (NTC) ont montré les potentialités de ce composite comme matériau accordable [38]. Les propriétés diélectriques du composite massif constitué de silicium et de différents pourcentages de NTC ont été étudiées. Un composite avec 10 % de NTC possède une variation relative de 40 % pour la valeur réelle de la permittivité et 120 % pour la partie imaginaire sous un champ électrique de  $0,16 \text{ kV.cm}^{-1}$  (figure I-12). En outre une agilité intéressante est obtenue avec une réversibilité totale, cependant avec une augmentation des pertes diélectriques sous champ électrique. Les avantages de ce type de matériau sont la flexibilité mécanique et aussi les valeurs très faibles du champ électrique de commande. Les mécanismes qui interviennent pour créer cette agilité ne sont pas encore compris et demandent des études approfondies sur ce sujet; il en est de même des potentialités de ce matériau.

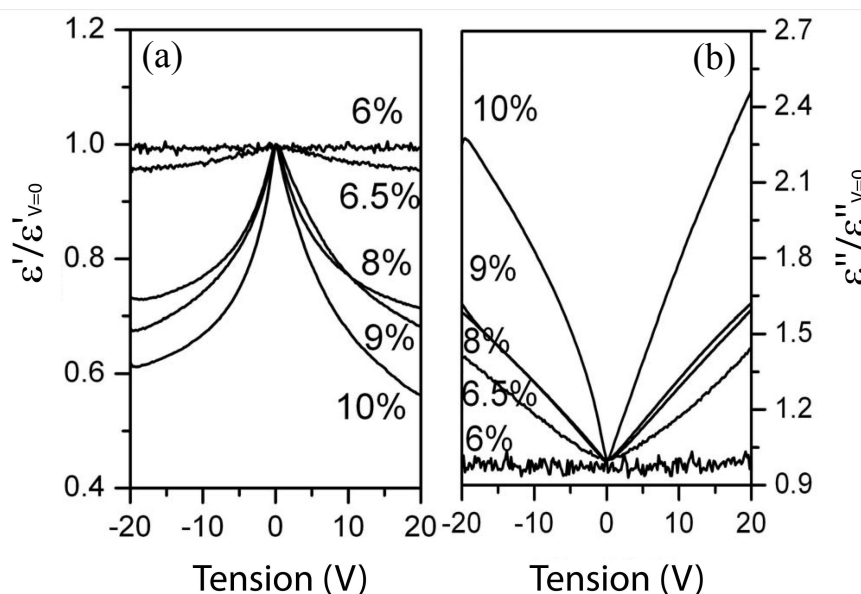


Figure I-12 : Agilité du composite de silicium / nanotubes de carbone mesurée à 1 MHz (épaisseur 1,2 mm). Évolution relative de la (a) partie réelle de la permittivité et (b) partie imaginaire en fonction de la tension appliquée et pour différentes concentrations en nanotubes de carbone.

Chacune de ces technologies possède ses avantages et inconvénients pour l'application visée (la gamme de fréquences d'utilisation, la sélectivité en fréquences, la consommation en énergie, l'encombrement, etc.), et aucune d'entre elles n'apparaît comme la technologie idéale

pour la réalisation de composants agiles en fréquence (Tableau I-4). Néanmoins les ferroélectriques présentent plusieurs avantages qui font d'eux des matériaux privilégiés pour certaines applications : leur forte agilité, leur faible besoin en énergie, leur rapidité de réponse au signal de commande (champ électrique), et leur mise en œuvre relativement simple.

Technologie		Consommation	Pertes	Intégration de la commande	Temps de réponse	Facteur Q à 10 GHz
Semi-conducteur	Schottky (GaAs)	< 1 mW	Elevées	Aisée	< 1 ns	200
	Diode PIN	< 0,1 mW	Elevées	Aisée	< 1 $\mu$ s	-
Magnétique	Ferromagnétique (Grenat fer-yttrium : YIG)	Elevée	Modérées	Difficile	< 5 ms	> 3000
Cristaux liquides		Négligeable	Elevées	Aisée	< 20 s	Elevé
Mécanique	MEMS	Négligeable	Modérées	Aisée	> 10 $\mu$ s	> 200
	Transducteur piézoélectrique	Négligeable	Modérées	Aisée	> 100 $\mu$ s	> 500
Nanotubes de carbone		Négligeable	Elevées	Aisée	-	-
Ferro-électrique	Couches minces	Négligeable	Elevées	Aisée	< 1 ns	> 100
	Couches épaisses	Négligeable	Elevées	Aisée	< 10 ns	< 100
	Massif	Négligeable	Elevées	Aisée	< 1 $\mu$ s	> 500

Tableau I-4 : Comparaison des technologies employées pour des dispositifs accordables [1]. Le facteur de qualité ( $Q$ ), ici, définit la sélectivité en fréquence du dispositif.

### II.1.c Cahier des charges pour les applications micro-ondes

Les composants pour la microélectronique et notamment les composants agiles en hyperfréquences doivent respecter certains critères. Afin de permettre l'intégration de matériaux agiles dans des dispositifs, nous rechercherons des matériaux ayant une permittivité élevée, des pertes diélectriques faibles (telles que par exemple  $\tan\delta < 0,01$ ) et une

accordabilité élevée (typiquement de 10 %). Le choix du matériau et des éléments qui le constituent se trouve restreint par la directive RoHS de l'Union Européenne sur la protection de l'environnement (*Directive on the Restriction of the use Of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment 2002/95/EC*) [39] mise en vigueur le 1 janvier 2006 interdisant l'utilisation de substances dangereuses telles que mercure, plomb ou cadmium. Pour les applications visées, il serait aussi préférable d'avoir un matériau qui possède une réversibilité totale sous l'application d'un champ et une stabilité de ses propriétés dans la gamme de température d'utilisation. De plus, comme tout autre composant électronique, une stabilité en température, chimique, mécanique et dans le temps (vieillessement) est importante, ainsi qu'un "faible" coût de fabrication.

## II.2 Matériaux ferroélectriques adaptés pour les dispositifs accordables

### *II.2.a Dispositifs à base de ferroélectriques*

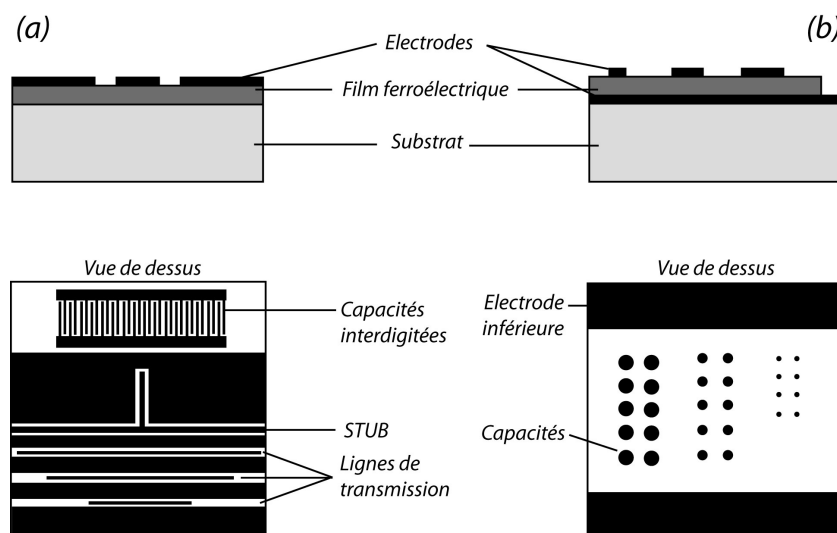
#### Intérêt des couches minces

Le terme couche mince désigne un matériau qui se retrouve déposé sur un support et donc possède un caractère bidimensionnel (avec une épaisseur n'excédant pas quelques microns). Outre l'aspect miniaturisation, l'utilisation de couches minces, dans le cas de l'application visée (*cf. paragraphe II.1*), permet de réduire considérablement la consommation en énergie. Il est possible d'atteindre des propriétés équivalentes sur couches minces en appliquant des champs électriques nettement moins importants que sur massif. Cependant, avec le caractère bidimensionnel, les effets de surfaces ou interfaces (entre films, film/substrat et film/électrode) peuvent affecter les propriétés du matériau par rapport à celles observées sur massif. En effet, les couches minces sont déposées sur un support qui peut avoir un impact non négligeable sur les propriétés structurales (croissance aléatoire, texturée ou épitaxiale (*cf. chapitre II §-II.1*)), microstructurales et sur la composition (effet d'interdiffusion), et aussi générer des phénomènes de contraintes. Le grand nombre de travaux sur la réalisation de dispositifs à base de ferroélectriques a été rendu possible par la maîtrise du dépôt en couche mince, mais aussi par des technologies d'analyse qui permettent de comprendre ces

phénomènes à petite échelle (comme la microscopie électronique en transmission (MET) par exemple).

### Les dispositifs à base de couches minces ferroélectriques

Dans la littérature, il existe un certain nombre de dispositifs possibles comme : les capacités, les filtres, les déphaseurs (ou coupleurs). Pour les couches minces ferroélectriques on distingue deux types de techniques, la technologie directe ou bien coplanaire. La technologie directe, ou en plaques parallèles, consiste à disposer un matériau ferroélectrique entre 2 électrodes de grande taille. Cette technique est la plus simple pour la réalisation de dispositifs mais reste limitée sur le design des électrodes, où l'on retrouve principalement les capacités (*figure I-13b*). Si l'on souhaite avoir d'autres types de dispositifs, la conception devient bien plus complexe à mettre en œuvre.



*Figure I-13 : Représentation schématique (vue de profil et de dessus) des dispositifs en configuration (a) coplanaire et (b) directe (ou plaques parallèles).*

Pour la seconde technique dite coplanaire, les électrodes se trouvent sur la couche mince (*figure I-13a*). Le matériau est déposé sur un substrat diélectrique ayant une permittivité diélectrique inférieure à celle du matériau en couche mince, afin de confiner au maximum le champ électrique dans le matériau ferroélectrique. Utiliser cette technique permet de déposer des électrodes de formes diverses et d'obtenir différents dispositifs

aisément. Outre la différence de conception du dispositif, les propriétés obtenues diffèrent d'une technique à une autre. La technique directe a l'inconvénient de favoriser la diffusion à l'interface électrode inférieure / couche mince augmentant les pertes diélectriques, et généralement la couche mince est de moins bonne qualité cristalline qu'une couche obtenue par la technique coplanaire. Cependant la technologie en plaques parallèles permet l'application de champs électriques plus intenses en raison de la faible distance entre les électrodes définie par l'épaisseur du film et les lignes de champ électrique qui sont confinées dans le matériau ferroélectrique. Pour le cas des capacités coplanaires, la distance entre électrodes est généralement limitée en raison des technologies de gravure et les lignes de champ se propagent à la fois dans le matériau ferroélectrique mais aussi dans le substrat et l'air, ce qui limite les propriétés générales du dispositif.

### Intérêt d'une solution solide pérovskite

Les matériaux ferroélectriques à base de solutions solides pérovskites (par exemple :  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ,  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , etc.) permettent d'ajuster la température de Curie avec la composition. Lorsqu'on substitue le strontium par le baryum dans la solution solide  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST), la température de Curie augmente (figure I-14) et les propriétés diélectriques varient (tableau I-5). En vue d'obtenir le maximum de permittivité et d'agilité, il est préférable de choisir une composition qui permettra d'avoir une température de Curie proche de la température d'utilisation, ce qui sera au détriment de la stabilité en température. Un autre paramètre est le choix entre la phase ferroélectrique ou paraélectrique, et par conséquent choix entre la réversibilité ou non des propriétés. Il peut être avantageux de travailler avec un matériau dans sa phase paraélectrique pour s'affranchir des problèmes d'irréversibilité des caractéristiques physiques sous champ électrique et limiter les pertes diélectriques liées aux mouvements de parois de domaine. Nous pouvons toutefois remarquer que quelques études contredisent ces hypothèses : dans les cas des très hautes fréquences, ces parois de domaines sont dites gelées et ne contribuent pas aux pertes diélectriques [40].

Un autre facteur entre en jeu lorsque l'on choisit de fixer la température  $T_C$  proche et supérieure à la température d'utilisation : la stabilité en température des propriétés physiques. En effet, la permittivité du matériau varie fortement autour de la température de Curie. Des études ont montré qu'il était possible de diminuer la dépendance en température des propriétés en utilisant une hétérostructure couche mince composée d'un gradient en composition et présentant donc un gradient de  $T_C$  [41].

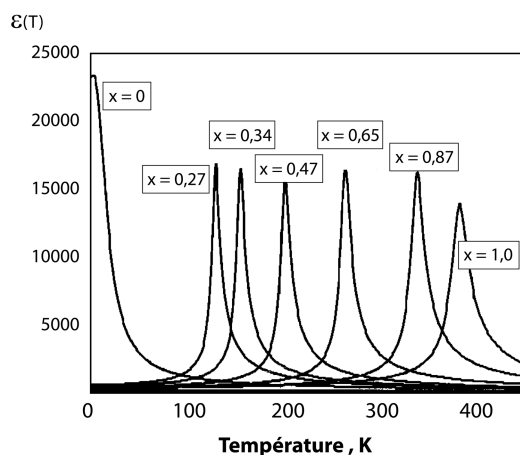


Figure I-14 : Variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  pour différentes valeurs de  $x$  [42].

$x$	Agilité (%)	$T_C$ (K)
0,45	15,2	230
0,5	25	250
0,6	56,3	270

Tableau I-5 : Evolution de l'agilité de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (massif) pour différentes valeurs de  $x$ , mesurée à 300 K, 10 GHz et  $E = 200$  kV/cm [43].

### II.2.b Bilan bibliographique sur les différents matériaux ferroélectriques accordables

De nombreuses études ont été menées sur différents ferroélectriques sans plomb principalement  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST),  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (KTN),  $Na_{1-x}K_xNbO_3$  (NKN). La comparaison des propriétés des dispositifs réalisés à partir de ces matériaux n'est toutefois pas aisée, en raison des différences au niveau des dispositifs eux-mêmes (type de dispositif, substrat, épaisseur, électrodes, etc.) et des conditions de mesure utilisées (fréquence, température, champ électrique) qui diffèrent d'une étude à l'autre. Le tableau I-6 répertorie quelques données de la littérature sur des dispositifs accordables réalisés avec des ferroélectriques.

Matériau	Substrat	Ep. (nm)	Dispositif *	F (GHz)	Tan $\delta$	E (kV/cm)	Agilité (%)	Ref.
KTN (50/50)	Saphir R	600	CPW	10	0,20 à 0,30	25	32	[44]
BST 30/70	SiO <sub>2</sub> /Si (100)	400	CPW	5	0,02 à 0,01	300	33	[45]
BST (50/50)	MgO (100)	500	CPW	20	0,25	16	22	[46]
NKN (50/50)	SiO <sub>2</sub> /Si (100)	500	CPW	10	0,08	100	16	[47]
KTN 60/40	LAO (012)	400	IDC	1-20	0,04 à 0,05	80	23	[48]
KTN 60/40	MgO (100)	600	IDC	1-20	0,01 à 0,03	80	20	
KTN 60/40 recuit	MgO (100)	600	IDC	1-20	0,02 à 0,03	80	9	
KTN 63/37	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100)	200	IDC	100 kHz	0,02 à 0,03	40	40	[49]
BST (50/50)	LAO (012)	500	IDC	1-20	0,05 à 0,15	67	46	[50]
BST (50/50) recuit	LAO (012)	500	IDC	1-20	0,03 à 0,06	67	35	
BST (50/50)	MgO (100)	500	IDC	1-20	0,02 à 0,05	67	19	
BST (50/50) recuit	MgO (100)	500	IDC	1-20	0,05 à 0,16	67	54	
BST 60/40	Saphir	200	IDC	10	~ 0,125	200	64	[51]
BST 70/30	Pt/... /Si(100)	500	Capacité planaire	100 kHz	0,02	500	42	[52]
					$\epsilon_r = 200$ ; $\tan\delta = 0,02$			
KTN 60/40	Pt/... /MgO (100)	300	Capacité planaire	100 kHz	$\epsilon_r = 1000$ ; $\tan\delta = 0,01$			[53]

\*CPW (Coplanar waveguide) : ligne de transmission

\* IDC (interdigital capacitor) : capacités interdigitées

Tableau I-6 : Données comparatives de matériaux ferroélectriques utilisés dans des dispositifs accordables (à température ambiante) en fonction des caractéristiques du film (matériau, épaisseur, substrat), des conditions de mesures (fréquence et champ électrique) et du type de dispositif (capacité coplanaire, capacité interdigitée ou capacité planaire).



### II.2.c Le matériau KTN

#### La solution solide : $\text{KTaO}_3$ - $\text{KNbO}_3$

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'étudier le matériau  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN), matériau qui montre des potentialités sur dispositifs (cf. tableau I-6). Cette solution solide étudiée par A. Reisman *et al.* [54], s'étend de  $\text{KTaO}_3$  à  $\text{KNbO}_3$  (figure I-15a). Lors de la substitution progressive des ions niobium ( $r(\text{Nb}^{5+}) = 0,64 \text{ \AA}$ ) par ceux de tantale ( $r(\text{Ta}^{5+}) = 0,64 \text{ \AA}$ ), des modifications structurales successives se produisent à température fixe (figure I-15b). Par exemple, à température ambiante, le matériau  $\text{KNbO}_3$  est de symétrie orthorhombique ( $a = 5,695 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,721 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,974 \text{ \AA}$ ) de groupe d'espace  $Bmm2$  ; ainsi en augmentant le taux de tantale, on passe de la symétrie orthorhombique à quadratique (groupe d'espace :  $P4mm$ ) ( $x \approx 0,45$ ) puis cubique (groupe d'espace :  $Pm\bar{3}m$ ) ( $x \approx 0,61$ ), jusqu'au matériau  $\text{KTaO}_3$  de symétrie cubique ( $a = 3,989 \text{ \AA}$ ) et de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ .

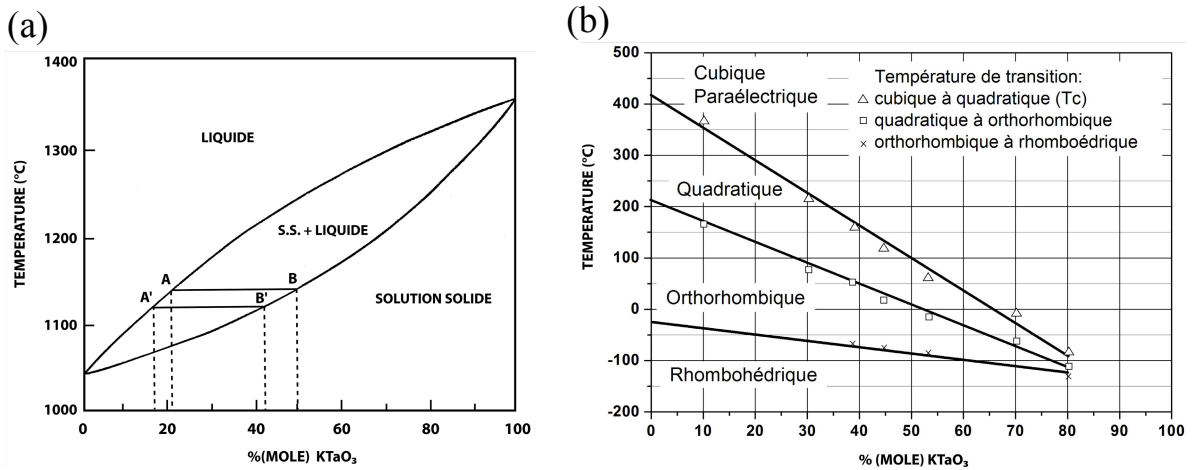


Figure I-15 : (a) Diagramme de phases de la solution solide  $\text{KTaO}_3$ - $\text{KNbO}_3$  [54], (b) température des transitions structurales en fonction de la composition dans la solution solide  $\text{KTaO}_3$ - $\text{KNbO}_3$  [5].

Comme pour le matériau BST, il est ainsi possible d'ajuster la température de Curie. La formule empirique déduite des mesures diélectriques en température réalisées sur monocristaux de KTN donne la température de Curie [55] :

$$T_c(K) = 676x + 32 \text{ pour } x > 0,05$$

Cette formule empirique est parfois remise en cause lors des études sur matériaux céramiques [56] et couches minces [57] en relation avec les effets extrinsèques liés à la mise en forme, joint de grains, etc. La température de Curie obtenue par cette loi est donc à considérer à titre indicatif.

Pour simplifier, il est possible de représenter la maille orthorhombique de  $\text{KNbO}_3$  par une maille pseudo-cubique (figure I-16). En effet, les paramètres  $a_o$  et  $b_o$  (de la maille orthorhombique) sont très proches l'un de l'autre et proches de  $c_o \times \sqrt{2}$ . La maille pseudo cubique possède les paramètres  $a_{PC} = b_{PC} = 4,03 \text{ \AA}$  et  $c_{PC} = 3,97 \text{ \AA}$  et est positionnée par rapport à la maille orthorhombique selon la description décrit ci-dessous :

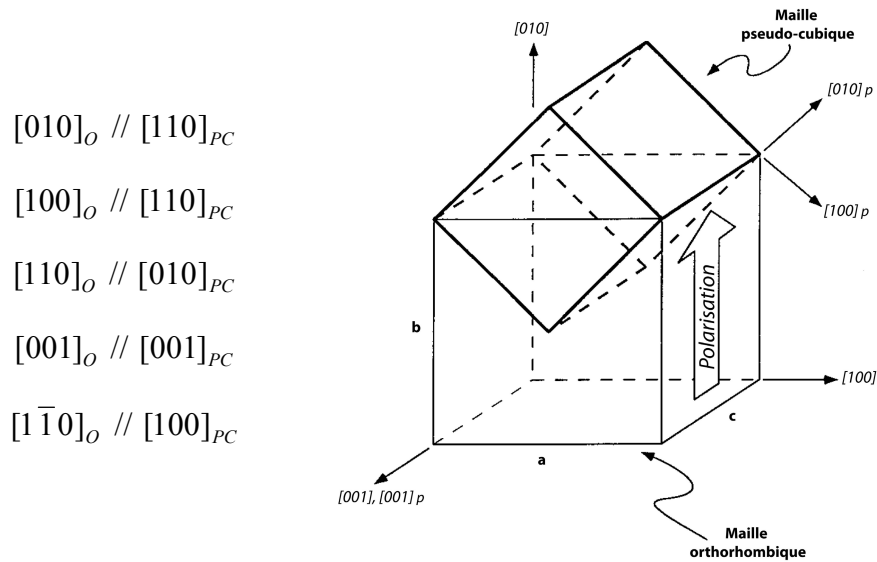


Figure I-16 : Représentation schématique de la maille pseudo-cubique de  $\text{KNbO}_3$  [58].

Ce repère pseudo-cubique sera utilisé dans ce travail pour décrire la solution solide KTN.

### Propriétés physiques de KTN

Les matériaux de la famille KTN font partie des candidats pour remplacer les matériaux ferroélectriques à base de plomb comme  $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$  [59]. Ils sont très étudiés pour leurs propriétés électro-optiques. Certaines études annoncent des performances en termes de coefficients électro-optiques supérieures à celles de  $\text{LiNbO}_3$  [60]. La forte agilité du matériau observée sur massif et associée à des pertes diélectriques modérées fait également du

composé KTN un candidat potentiel pour l'intégration dans les dispositifs accordables. Le composé KTN, souvent comparé au composé BST plus couramment étudié, possède des propriétés relativement proches de ce dernier (tableau I-6). Des études en couches minces de KTN ont été menées en les intégrant dans des dispositifs tels que des capacités [44, 48-49, 61-62], résonateurs [44, 63], filtres [64] et déphaseurs [65]. Ces études montrent les potentialités du matériau KTN pour ces applications, cependant la présence des pertes diélectriques trop importantes freine son développement et son intégration dans les dispositifs électroniques.

### **III. Stratégies pour améliorer les performances des matériaux ferroélectriques pour accordabilité en hyperfréquences**

#### **III.1 Facteurs à contrôler sur le matériau ferroélectrique**

La qualité et les propriétés des couches minces ferroélectriques dépendent de nombreux paramètres qui découlent en particulier du composé lui-même, des conditions de dépôt et du substrat. Parmi ces paramètres, certains vont influencer les propriétés diélectriques finales. Ainsi les phénomènes de diffusion entre le substrat et la couche mince, la microstructure et l'orientation des grains qui composent la couche peuvent améliorer ou dégrader les propriétés diélectriques. Certains de ces phénomènes sont illustrés ci-dessous.

##### *III.1.a Diffusion d'éléments chimiques*

La diffusion d'éléments entre la couche mince et le substrat, phénomène courant, augmente lorsque la température de dépôt et/ou de post-traitement thermique augmente. Ainsi les éléments du substrat peuvent se retrouver dans la couche mince et inversement. Lorsque les couches minces sont déposées sur une électrode, la diffusion des atomes métalliques se produit et va créer une zone d'interdiffusion dans laquelle les propriétés vont être modifiées. Cette diffusion aura généralement pour effet la dégradation des propriétés du ferroélectrique et va augmenter les phénomènes de conduction entre le diélectrique et l'électrode, augmentant ainsi les pertes diélectriques ou les courants de fuite [66]. D'autres études, plus rares, montrent au contraire un effet bénéfique sur les propriétés finales, comme celle menée au laboratoire sur les films minces de KTN déposés sur un substrat de MgO (100) où la diffusion du magnésium est très importante et modifie la valeur des pertes diélectriques. Les mesures diélectriques montrent une diminution des pertes attribuées à la présence du magnésium réparti dans toute l'épaisseur de la couche mince et donc à la diffusion. Une étude comparative de dopage MgO dans les films minces de KTN déposés sur saphir R a confirmé cet effet dopant [67].

### III.1.b Orientation des grains dans la couche mince

Comme nous l'avons montré précédemment (*cf.* paragraphe I.2.c), suivant la symétrie du matériau ferroélectrique, l'axe de polarisation possède une direction particulière dans la maille. Une couche mince composée de grains possédant une orientation particulière avec un ordre cristallographique, possèdera alors des propriétés générales de polarisation du matériau qui seront améliorées par cet ordre, dans des directions privilégiées. Ainsi, lors de l'étude comparative entre des films de KTN(60/40) polycristallins déposés sur un substrat de saphir R, ou d'alumine et des films épitaxiés (possédant un ordre cristallographique (*cf.* chapitre II §-II.1)) sur un substrat de  $\text{LaAlO}_3$  (012), une augmentation importante de la permittivité a été observée pour les films orientés et ordonnés (*figure I-17*) [68]. Cet effet peut être attribué globalement à la qualité structurale supérieure des couches épitaxiées.

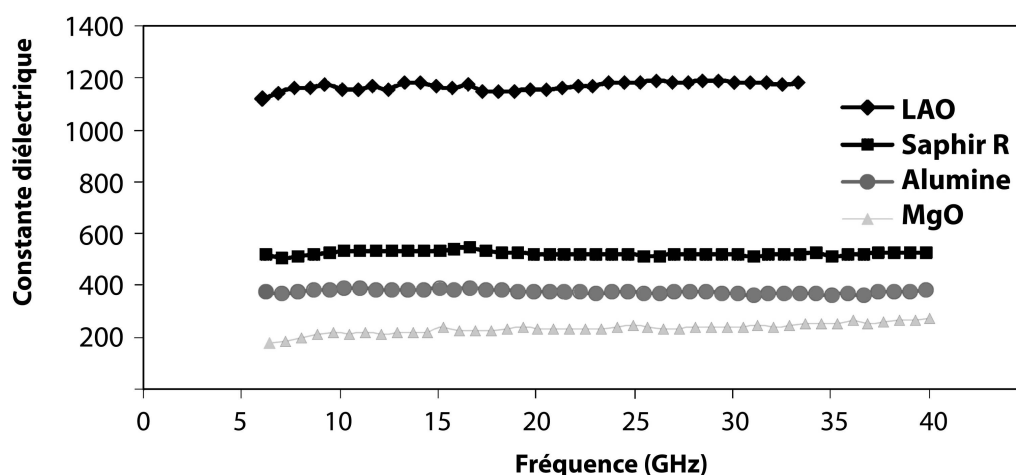


Figure I-17 : Permittivité diélectrique de films minces de KTN40/60 (600 nm) déposés sur 4 substrats différents [68].

En relation étroite avec l'effet d'ordre ou de désordre des grains, l'orientation dans laquelle les grains seront ordonnés vis-à-vis du champ électrique aura un effet sur les propriétés diélectriques du dispositif. Par exemple, sur des films de BST (60/40) déposés sur substrat de silicium [69], suivant la couche tampon utilisée,  $\text{SrO}$  ou  $\text{CeO}_2$ , le film possède une orientation (100) ou (110), respectivement. Les propriétés diélectriques mesurées sur des capacités interdigitées ou sur des déphaseurs coplanaires sont fortement influencées par l'orientation du film, l'orientation (100) améliorant nettement l'agilité et le déphasage (*tableau I-7*). Ces orientations particulières de la couche peuvent être favorisées par l'utilisation d'un

substrat adapté [70] ou d'une couche intermédiaire de quelques nanomètres entre le substrat et la couche mince (couche tampon) [69, 71].

Couche tampon	Orientation de la couche mince	Agilité mesurée sur des capacités interdigitées, sous 20 kV/cm		Déphasage mesuré sur un déphaseur, sous 50 V	
		1 MHz	5 GHz	2 GHz	10 GHz
CeO <sub>2</sub> (111)	(110)	28 %	12 %	2,5 °	15 °
SrO (001)	(100)	90 %	36 %	8 °	45 °

Tableau I-7 : Propriétés diélectriques (agilité et déphasage) de films minces de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> déposés sur SiO<sub>2</sub>/Si(100) avec une couche intermédiaire : influence de l'orientation du film [69].

### III.1.c Microstructure

La microstructure regroupant toutes les caractéristiques de taille (épaisseur, grains, amas de grains), de forme, et de densité est un facteur qui influence les propriétés diélectriques des matériaux. Pour les couches minces, elle dépend de la méthode [71-72] ainsi que des conditions de dépôt (température, atmosphère, pression, etc.) [73], de la nature du substrat [72], de l'utilisation de dopant [74], etc. Plusieurs études ont aussi montré l'intérêt d'optimiser l'épaisseur de la couche mince en fonction des caractéristiques recherchées. En effet, l'épaisseur du film influence les propriétés diélectriques du dispositif final : la température de Curie [75], la permittivité [76-77], l'agilité [76-77] et les pertes diélectriques.

## III.2 Dopage, composites ou hétérostructures multicouches

### III.2.a Dopage

Suivant les conditions de dépôt mises en œuvre, les films minces d'oxydes peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie, en particulier un déficit en oxygène ou en cations (tels que le potassium ou le bismuth qui sont des éléments volatiles). Ces déficits d'éléments sont à l'origine de phénomènes de conduction, liés à la présence de porteurs de charges qui

entraîneront une augmentation des courants de fuite et des pertes diélectriques. Pour compenser ce déficit, qui est parfois difficile à contrôler, l'insertion d'éléments accepteurs ou donneurs d'électrons peut être une bonne solution. Un nombre important d'études ont porté sur le dopage et son influence sur les propriétés diélectriques avec des ions donneurs ou accepteurs :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{K}^{+}$ , etc. [4]. Ce dopage, appelé dopage par insertion, est possible lors du remplacement d'un élément par un autre de rayon ionique équivalent.

Quelques études de dopage sur films minces ont été menées en grande partie sur le matériau BST où différents dopants ont été ajoutés. Par exemple, le dopage par l'élément manganèse a pour effet de diminuer fortement les courants de fuite et d'abaisser légèrement les pertes diélectriques en changeant très peu les valeurs de la permittivité et de l'agilité [78-79]. Celui avec l'élément cobalt, diminue les courants de fuite ainsi que les pertes diélectriques, mais au détriment de la permittivité et l'agilité qui diminuent fortement [80]. Pour l'élément magnésium ajouté dans des proportions de 3 à 10 %, les pertes diélectriques sont très fortement diminuées, mais la permittivité et de l'agilité sont réduites considérablement [81]. Lors d'une autre étude où cette fois-ci l'élément potassium a été ajouté suivant la quantité de dopant la permittivité et l'agilité peuvent augmenter au détriment des pertes diélectriques et inversement selon les taux de dopage [82]. Ces études montrent que suivant les dopants et la quantité insérée dans le matériau, l'effet sur les propriétés diélectriques peut être très différent. Les dopants peuvent également être associés entre eux et ainsi permettre de cumuler les effets bénéfiques ou compenser ceux qui sont défavorables pour les propriétés diélectriques recherchées [83-85].

### *III.2.b Composites à base de ferroélectrique et diélectrique*

L'utilisation d'un composite également appelé "dopage par ajout", obtenu par ajout d'une faible quantité de diélectrique dans le ferroélectrique, est une voie qui a montré son efficacité pour diminuer les pertes diélectriques. Parmi les diélectriques utilisés, on peut retenir les oxydes simples tels que  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou les oxydes complexes comme  $\text{MgTiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$  (BZN) [4]. L'intérêt d'un composite est d'associer deux ou plusieurs matériaux ayant des caractéristiques qui en se combinant entre elles, permettront d'avoir les propriétés souhaitées. Ainsi, à un ferroélectrique dont le principal défaut est la présence de pertes diélectriques importantes, on associera un matériau diélectrique à très

faibles pertes en essayant de conserver une permittivité et une agilité élevées de l'ensemble. Le dopage de KTN(65/35) par MgO déposé sur saphir R a fait l'objet d'une étude au sein du laboratoire. Lors de cette étude, les pertes diélectriques (à 12,5 GHz) ont été diminuées d'une valeur de 0,21 à 0,08 en ajoutant 6 %(mol) de MgO [67]. Cet ajout de MgO dans les films de KTN a aussi pour effet la modification de la microstructure et il diminue légèrement l'agilité. Les raisons de cette diminution n'ont pu être déterminées à ce jour : elle peut être due à l'insertion d'un diélectrique qui tout en diminuant les pertes globales baisse l'agilité, à la microstructure qui est modifiée ou bien à l'insertion du Mg dans la structure de KTN. Des analyses complémentaires devront être réalisées notamment afin de déterminer la position du magnésium, qui peut se situer aux joints de grains sous forme de MgO ou bien dans la structure de KTN.

Récemment un autre type de composite a été étudié : celui qui associe le matériau de la famille  $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$  (BZN) avec un matériau ferroélectrique. Une description plus détaillée de BZN que nous avons utilisé dans ce travail sera présentée dans le chapitre IV §-I. BZN est un matériau à très faibles pertes diélectriques, possédant une permittivité relativement élevée (toutefois inférieure à un ferroélectrique) à laquelle s'ajoute une agilité réversible sous champ électrique. Cependant l'utilisation du matériau seul nécessite l'application d'un champ électrique élevé et limite donc son intégration en tant que tel dans les dispositifs. Des études récentes sur couches minces ont montré l'efficacité d'associer BZN avec le matériau ferroélectrique BST [86-87]. Ainsi, par exemple, les films composés d'un mélange ((50/50)) de BST et BZN et déposés sur trois substrats différents, possèdent une permittivité élevée (400 - 470), des pertes diélectriques très faibles (0,0037 – 0,0048) et conservent une agilité élevée (5,7 % - 6,2 % sous  $8,1 \text{ kV.cm}^{-1}$ ) mesurées à 7,7 GHz [86].

### *III.2.c Hétérostructures multicouches : ferroélectrique – diélectrique*

Les hétérostructures multicouches peuvent être intégrées à la famille des composites. Comme pour les composites simples qui consistent en un mélange de matériaux, les mêmes diélectriques seront associés avec les matériaux ferroélectriques sous forme d'hétérostructures multicouches. Les principaux matériaux diélectriques associés sont MgO et BZN. Le tableau III-8 répertorie les quelques résultats obtenus sur des hétérostructures multicouches composées de ferroélectriques  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (BST) ou  $\text{Ba}(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$  (BTS) avec les



diélectriques MgO [83-84] ou BZN [85-90]. Il est toujours très difficile de comparer les études entre elles, en raison des gammes de fréquences de mesure qui diffèrent d'une étude à l'autre. Cependant, d'une manière générale l'association du diélectrique avec le ferroélectrique a pour effet de diminuer les pertes diélectriques mais aussi la permittivité et l'agilité. La dégradation de ces propriétés s'accroît lorsque la proportion du diélectrique dans la couche mince augmente. Il est possible de prédire la valeur de la permittivité pour le cas simple des capacités directes (ou en plaques parallèles, aussi appelée capacité MIM (Métal-Isolant-Métal)) où le champ électrique est appliqué suivant la direction de croissance. En effet, dans ce cas, on peut considérer l'hétérostructure, du point de vue électronique, comme des capacités connectées en série, ainsi la permittivité du diélectrique peut être évaluée à partir de la formule :

$$\frac{d_{Total}}{\epsilon_{moy}} = \frac{d_{Ferroélectrique}}{\epsilon_{Ferroélectrique}} + \frac{d_{Diélectrique}}{\epsilon_{Diélectrique}} \text{ avec } d : \text{l'épaisseur correspondante.}$$

Cette formule peut être un bon moyen pour évaluer les proportions de chaque matériau, néanmoins d'autres facteurs (*cf.* paragraphe III.1) interviennent sur les caractéristiques diélectriques et les valeurs mesurées s'éloignent des valeurs calculées. En outre les effets d'interface dans les multicouches sont difficiles à quantifier. Pour des dispositifs plus complexes et notamment les dispositifs coplanaires, les propriétés diélectriques peuvent être prédites par la simulation numérique.

De plus, le rapport (ferroélectrique / diélectrique) n'est pas le seul paramètre, la configuration de l'hétérostructure est tout aussi importante. En effet, pour un même rapport, le nombre de couches peut être plus important. Les deux matériaux de structures et de symétries différentes engendrent aux interfaces des contraintes et de la diffusion d'éléments et l'ensemble de ces phénomènes détériore les propriétés du matériau diélectrique. En conséquence, augmenter le nombre de couches (ou d'interfaces) aura pour effet une diminution des propriétés diélectriques générales.

Matériau et / ou multicouche	Proportion de ferroélectrique / diélectrique	Fréq.	$\epsilon_r$	Tan $\delta$	Agilité	Réf.
BST (50/50)	-	1MHz	2700	0,0215	51 % (25 kV/cm)	[88]
BST (50/50) - MgO	80/20		1729	0,0049	25 % (25 kV/cm)	
BST (50/50)	-	1MHz	2714	0,0215	51 % (25 kV/cm)	[89]
BST (50/50) - MgO	80/20		1729	0,0049	25 % (25 kV/cm)	
	68/32		1277	0,0052	28 % (25 kV/cm)	
	62/38		1541	0,007	31 % (25 kV/cm)	
BST (50/50)	-	10 kHz	230	0,026	38 % (600 kV/cm)	[90]
BST (50/50) - BZN	55/45		147	0,0034	12 % (580 kV/cm)	
BST (50/50)	-	10 kHz	150	0,053	24 % (355 kV/cm)	[91]
BST (50/50) - BZN	66/33		106	0,011	10 % (355 kV/cm)	
BST (60/40)	-	10 kHz	620	0,02	65 % (400 kV/cm)	[92]
BST (60/40) - BZN	90/10		450	0,01	50 % (400 kV/cm)	
	70/30		250	0,007	25 % (400 kV/cm)	
	(50/50)		200	0,006	12 % (400 kV/cm)	
BST (60/40) - BZN	(50/50)	100 kHz	105	0,002	11 % (770 kV/cm)	[93]
BST (60/40) - BZN	(50/50)	1MHz	230	0,001	11 % (770 kV/cm)	[94]
BTS 85/15	-	100 Hz	1100	0,035	69 % (200 kV/cm)	[95]
BTS 85/15 - BZN	96/4		600	0,014	52 % (200 kV/cm)	
	93/7		500	0,008	47 % (200 kV/cm)	
	88/12		350	0,004	27 % (200 kV/cm)	
BST(60/40)	-	40 GHz	400	0,253	22 % (400 kV/cm)	[96]
BST(60/40) - BZN	(50/50)		240	0,166	7 % (400 kV/cm)	

Tableau I-8 : Données comparatives des propriétés diélectriques d'hétérostructures multicouches ferroélectrique – diélectrique (à température ambiante) en fonction des caractéristiques du film (matériau, ratio (ferroélectrique / diélectrique)), et des conditions de mesures (fréquence et champ électrique).

## **Conclusion**

Le domaine des télécommunications, en constante évolution, nous permet de comprendre et mesurer les enjeux des études portées sur la fabrication de composants agiles. Après une brève présentation des technologies déjà utilisées ou envisagées pour ces applications, les matériaux diélectriques, et plus précisément les ferroélectriques, semblent être des plus prometteurs pour la réalisation de fonctions agiles. Nous avons pu également observer que de nombreux travaux ont eu pour but de réduire les pertes diélectriques par différents moyens tels que : le contrôle de la croissance des couches, le dopage et l'utilisation de composites.

Ces dernières années, une des activités importantes de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes a été l'étude du matériau KTN. Plusieurs thèses [6-8] ont permis de montrer ses potentialités, notamment pour son intégration dans les dispositifs agiles en hyperfréquences. Toutefois, comme de nombreux ferroélectriques, KTN possède des pertes diélectriques limitant son utilisation directe dans les dispositifs. Lors de la thèse défendue en 2009 par Q. Simon [8], l'étude du dopage par MgO a montré son efficacité sur la diminution des pertes diélectriques. Cependant, les mécanismes mis en jeu lors de ce dopage ne sont pas totalement élucidés.

Mon travail a pour but de poursuivre l'étude menée sur le ferroélectrique  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  et son dopage par MgO mais aussi d'ouvrir de nouvelles voies avec l'utilisation d'un autre diélectrique, seul ou en multicouche avec KTN. Le principal objectif est de limiter les pertes diélectriques tout en conservant une agilité élevée à des fréquences d'environ 10 GHz.

## CHAPITRE II :

METHODES EXPERIMENTALES :

METHODES DE DEPOT ET

TECHNIQUES DE

CARACTERISATION



## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes méthodes expérimentales utilisées lors de cette étude pour la croissance et la caractérisation des films et multicouches. Nous présenterons le principe et l'intérêt des deux méthodes de dépôt utilisées pour la synthèse des films minces, pour ensuite décrire les différentes techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations chimiques, structurales et microstructurales. Pour finir, nous aborderons les moyens de caractérisations physiques avec les mesures des propriétés diélectriques et optiques.

## **I. Synthèse des couches minces**

Les couches minces peuvent être déposées par de nombreuses techniques classées en deux grandes catégories (figure II-1) : les procédés physiques et chimiques. Lors de ces travaux, nous avons choisi d'utiliser deux méthodes pour déposer les films minces et les hétérostructures multicouches : l'une physique, l'ablation laser pulsé et l'autre chimique, le dépôt par *spin-coating* utilisant le procédé sol-gel modifié (Pechini).

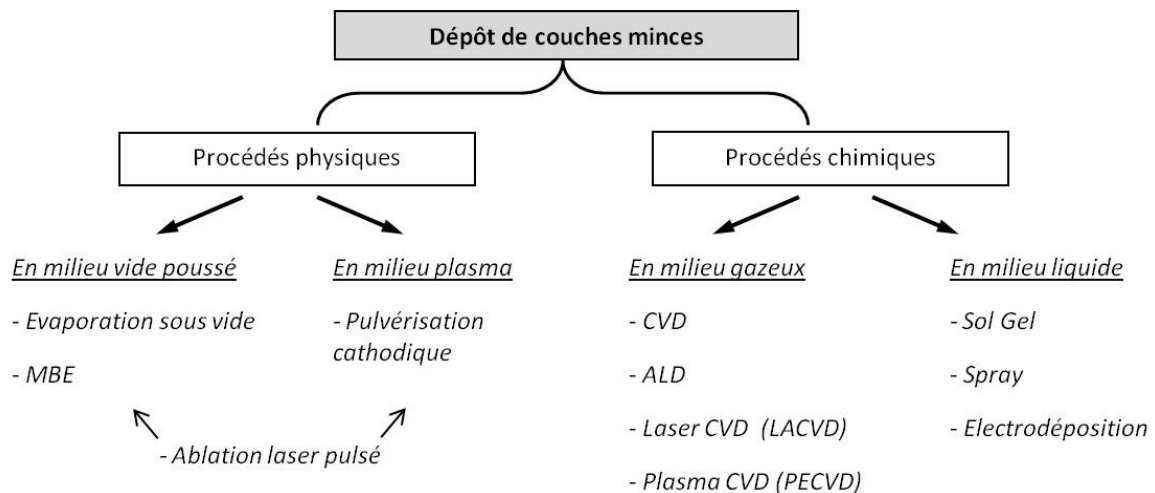


Figure II-1 : Différentes techniques de dépôt de couches minces.

## I.1 Ablation laser pulsé (PLD)

### I.1.a Généralités

L'ablation laser pulsé (ou *pulsed laser deposition* : PLD) est une technique de dépôt de couches minces très développée dans les laboratoires mais relativement peu dans le milieu industriel. L'utilisation du laser, pour déposer des films, a débuté dans les années 1960 avec les premiers essais, cependant les résultats sur la qualité des couches étaient médiocres et très éloignés de ce qu'il est possible d'obtenir aujourd'hui, sur de nombreux matériaux [97]. Des installations de dépôt par ablation laser pulsé ont commencé à être développées vers les années 1980, comme l'obtention de couches épitaxiées (1987 : couches minces de matériaux multieléments supraconducteurs [98]). Par la suite, de nombreuses études ont été menées pour l'obtention de couches minces complexes à base de matériaux oxydes, oxynitrides, nitrides ou encore sulfures.

### I.1.b Principe

Le faisceau laser pulsé de haute énergie est focalisé sur une cible du matériau à déposer, avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ . Le matériau absorbe l'énergie des photons permettant une vaporisation brutale du matériau. Les interactions entre le laser et la matière sont relativement complexes entraînant plusieurs phénomènes de courte durée qui sont l'ablation, la fusion, la vaporisation et la formation d'un plasma résultant de l'ionisation de la matière (figure II-2a). Ce plasma constitué d'ions, d'atomes, de clusters, et de particules transporte ces espèces perpendiculairement à la cible pour se condenser sur la surface du substrat, placé en vis-à-vis. Les espèces ioniques ou neutres vont atteindre le substrat avec une énergie qui sera inférieure à celle qu'elles avaient initialement, en raison des collisions qu'elles subissent de la cible jusqu'au substrat.

Cette technique offre une grande souplesse avec des conditions de dépôt qui sont plus ou moins indépendantes : la puissance du laser, sa longueur d'onde, sa fréquence, la température du substrat, la distance cible-substrat ou la pression dans l'enceinte de dépôt. En effet, cette méthode laisse l'opportunité de travailler dans des larges gammes de pression et

avec des gaz de natures différentes. Il est possible de travailler sous une pression allant du vide dynamique ( $P < 10^{-7}$  bar) à des pressions de quelques millibars en utilisant des atmosphères variées ( $O_2$ ,  $N_2$ , ...). L'ablation laser pulsé permet d'obtenir des couches minces de matériaux multiéléments et une bonne qualité cristalline en raison du phénomène d'ablation très énergétique de la cible et d'une énergie cinétique des espèces élevée, comparée à d'autres techniques de dépôt. Toutefois, avec des matériaux contenant des éléments volatils (potassium, bismuth, zinc, etc.), un écart à la stœchiométrie peut être observé dans la couche mince. Celui-ci peut, dans un certain nombre de cas, être corrigé par un excès de l'élément en question dans la cible. Le dépôt par ablation laser est une technique permettant de déposer aisément des couches minces complexes, constituées de plusieurs matériaux (hétérostructures multicouches).

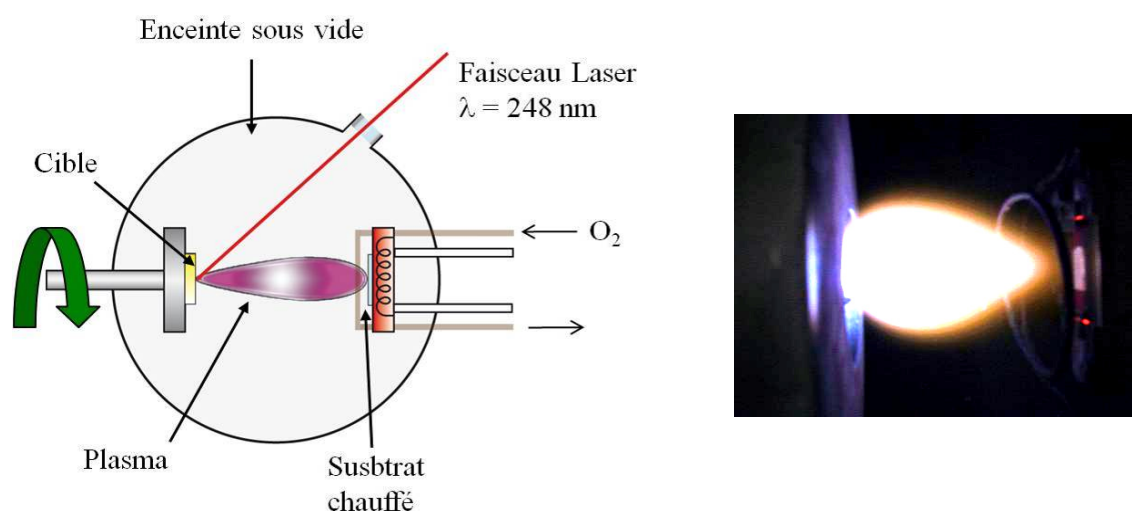


Figure II-2 – Schéma du principe de l'ablation laser pulsé et photographie d'une plume (plasma).

### I.1.c Appareillage et configuration de l'ablation laser pulsé

Le bâti de dépôt utilisé lors de cette étude (figure II-3), installé au laboratoire depuis 1990, est composé d'une enceinte en acier inoxydable (MECA 2000). Le porte-substrat composé d'un bloc four (chauffage par une résistance de graphite enrobé de nitrure de bore) et d'une plaque en acier inoxydable, sur laquelle est collé le substrat à l'aide d'une laque d'argent, est situé en vis-à-vis de la cible et peut être translaté dans les trois directions de l'espace. Ainsi, la distance cible-substrat et la position horizontale et verticale de ce dernier sont aisées à ajuster. Le porte-échantillon possède un système de chauffage composé d'une résistance en



graphite protégée par une couche de nitrure de bore (protection contre l'oxydation du carbone). La zone de chauffage est homogène sur un diamètre de 15 mm environ et est contrôlée par un thermocouple NiAl/NiCr placé sur le porte-substrat. Le porte-cible est en rotation lors du dépôt, afin de réduire l'usure, l'échauffement local et aussi d'améliorer l'homogénéité des dépôts. Quatre cibles peuvent être mises en place dans l'enceinte.

Dans notre étude, les matériaux déposés étant des oxydes, la présence d'oxygène (pression faible) est privilégiée afin d'éviter, au mieux, tout déficit en oxygène dans les films. Le vide est réalisé avec une pompe turbomoléculaire reliée à une pompe à palettes permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mbar. Lors du dépôt, le pompage s'effectue à l'aide d'un by-pass et l'oxygène est introduit et ajusté à l'aide d'une microvanne de précision par un capillaire au niveau du substrat. A la fin du dépôt, une seconde vanne d'oxygène, de fort débit, est utilisée pour atteindre une pression de l'ordre de 200 mbar en oxygène nécessaire lors du refroidissement.



Figure II-3 : Photographie du montage d'ablation laser.

Deux lasers de type excimère KrF ont été utilisés lors de ces travaux ; le premier, marque *Tuilaser, excistar M* a été remplacé en avril 2010 par un model *CompexPro 102F*, de marque *Coherent*. Ils sont tous les deux constitués d'une cavité, contenant un mélange des gaz Kr et F<sub>2</sub> situé entre 2 électrodes. Une décharge électrique entraîne la formation de molécules KrF, qui au moment de se dissocier, émettent des photons avec une longueur d'onde de 248 nm. Les impulsions, d'une durée de 20 ns, peuvent être générées avec une fréquence allant de 1 à 20 Hz. Le faisceau laser est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille sur la cible céramique,

avec une incidence de  $45^\circ$ . L'énergie du faisceau peut être ajustée entre 160 mJ et 250 mJ (voire au-delà avec le laser *Coherent*). Typiquement, dans nos études, le faisceau atteint la cible avec une fluence de  $2 \text{ J/cm}^2$  pour une énergie du laser de 210 mJ.

### *I.1.d Synthèse des cibles et conditions de dépôt*

Les cibles des matériaux céramiques sont obtenues par la voie céramique classique haute température. Ainsi, la synthèse de KTN est obtenue à partir d'un mélange de  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{KTaO}_3$  dans les proportions souhaitées. Ces deux composés sont synthétisés au préalable séparément, pour  $\text{KTaO}_3$  à partir de l'oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , *Alfa Aesar*) et du carbonate de potassium hydraté ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $1,5\text{H}_2\text{O}$ , *Fluka*), et pour  $\text{KNbO}_3$  à partir de l'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , *Alfa Aesar*) et du carbonate de potassium hydraté ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $1,5\text{H}_2\text{O}$ , *Fluka*). Pour les deux composés, les précurseurs sont intimement mélangés à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 30 min et la synthèse est réalisée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 12 h (avec une montée en température de 6 h). La phase de frittage, pour l'obtention d'une cible dense, est effectuée à  $350^\circ\text{C}$  pendant 12 h, à partir d'un mélange des oxydes  $\text{KTaO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  et avec un excès de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ , *Alfa Aesar*) pastillé ( $\varnothing 25 \text{ mm}$ , épaisseur  $\approx 3\text{-}5 \text{ mm}$ ). L'ajout de  $\text{KNO}_3$ , permet à la fois, de compenser les pertes de potassium qui ont lieu lors du frittage et du dépôt, mais aussi d'améliorer la densité de la cible par le frittage en phase liquide [70].

Le matériau KTN sous forme de couche mince ou monocristal est relativement peu étudié en comparaison avec d'autres composés. Ceci peut s'expliquer en partie, par la compétition lors de la synthèse entre deux phases pérovskite et pyrochlore présentes, dans ce système, dès que du tantale est en proportion importante dans la composition. En effet, selon la température de dépôt, et l'impact qu'elle peut avoir sur la composition avec le déficit de potassium, la couche mince peut être constituée de la phase pérovskite pure ou d'un mélange pérovskite / pyrochlore. Des solutions sont apportées afin de compenser ce déficit en potassium, qui favorise la formation de pyrochlore, comme l'utilisation de cibles segmentées KTN/ $\text{KNO}_3$  [99-100],  $\text{KTaO}_3/\text{KNbO}_3/\text{KNO}_3$  [101], ou de cibles stœchiométriques avec, *ex situ*, un recuit sous atmosphère de  $\text{K}_2\text{O}/\text{O}_2$  [102]. Au laboratoire, les conditions de dépôt de KTN ont été optimisées suite à deux thèses (A. Rousseau (2005) [6] et Q. Simon (2009) [8]) et sont répertoriées dans le tableau II-1.

Lors de l'utilisation de substrats de "grande taille", (10x10 mm<sup>2</sup>), le dépôt est réalisé en 5 points par déplacement du porte-substrat, afin d'obtenir des couches avec une inhomogénéité en épaisseur de 5-10 % contre 25-30 %, si le dépôt est effectué en un seul point, au centre du substrat [7].

Longueur d'onde	248 nm
Fréquence	2 Hz
Fluence	2 J/cm <sup>2</sup>
Température du substrat	700°C
Pression en oxygène	0,3 mbar
Distance cible-substrat	55 mm
Composition de la cible	KTa <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> + 60 % KNO <sub>3</sub>

Tableau II-1 : Conditions de dépôt de KTN par ablation laser pulsé mises en œuvre dans ces travaux.

## I.2 Dépôt par voie chimique en solution (CSD)

Le dépôt par voie chimique en solution se déroule en 3 étapes : la préparation de la solution de dépôt, le dépôt sur un substrat et pour finir un traitement thermique qui aura pour but final de cristalliser le matériau.

### I.2.a *Principe des synthèses en solution*

Les synthèses de matériaux inorganiques à partir d'une solution, remontent probablement à la synthèse de verre réalisée en 1845 [103]. Dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, de nombreux matériaux ont été synthétisés par une méthode dite "sol-gel". Cette méthode consiste, tout d'abord, à préparer une solution homogène contenant les éléments du matériau, suivi d'une étape de séchage pour l'obtention d'un gel et enfin un traitement thermique pour synthétiser le matériau inorganique. Les procédés "sol-gel" ont l'avantage de permettre un mélange homogène des éléments de grande pureté du matériau, avec une distribution des éléments dans la solution quasi-identique au matériau final. Le terme "sol-gel" est généralement réservé aux procédés incluant des étapes d'hydrolyse – condensation.

La synthèse choisie pour la préparation des solutions, lors de cette étude, est basée sur la méthode des précurseurs polymères dérivée du procédé Pechini [104]. Cette méthode, dite "voie citrates", a pour avantage que la synthèse s'effectue en milieu aqueux, contrairement à beaucoup d'autres procédés de type "sol-gel". En effet, utiliser des précurseurs alcoxydes, sensibles à l'humidité, et qui doivent être dissous dans des solvants organiques, souvent toxiques, peut être problématique.

Le procédé Pechini a été développé, au départ, pour la synthèse de poudres de matériaux inorganiques et adapté, ensuite, aux dépôts de couches minces [105-107]. La réaction mise en jeu, lors de la synthèse de la résine polymère, consiste en une polymérisation par estérification. Après avoir mis en solution les éléments désirés, une complexation va se produire entre les ions métalliques et les molécules d'acide citrique pour former des citrates métalliques. Ces derniers vont se polymériser avec l'ajout d'éthylène glycol et une légère augmentation de la température du mélange ([figure II-4](#)). La solution obtenue est composée d'un polymère dilué dans une solution aqueuse, plus ou moins visqueuse d'où l'appellation de résine polymère.

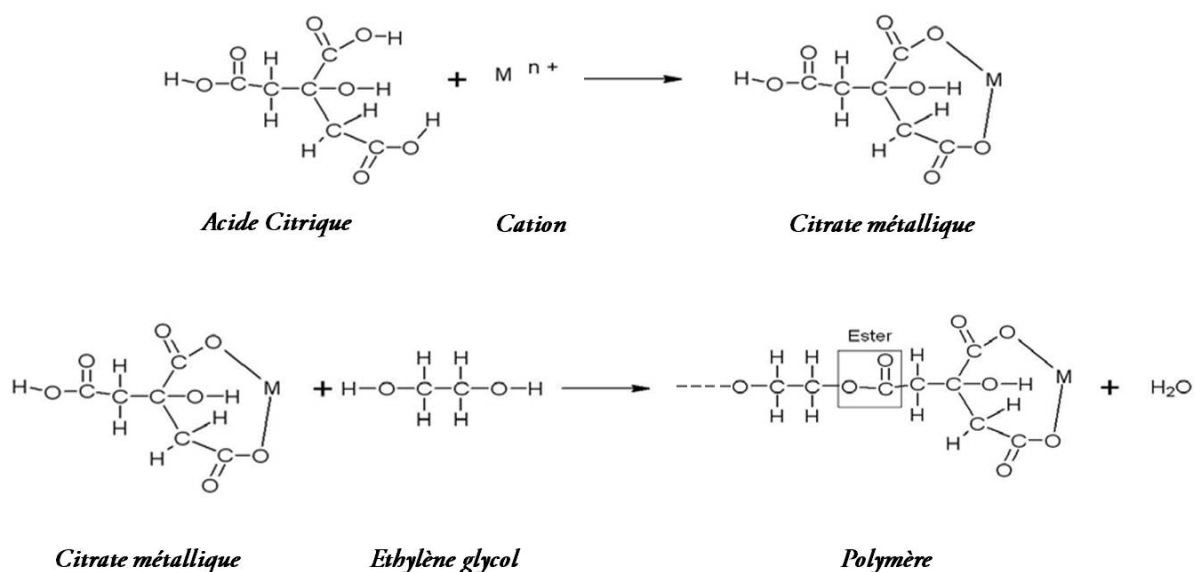


Figure II-4 : Représentation schématique du procédé Pechini.

La synthèse de résine KTN par le procédé Pechini

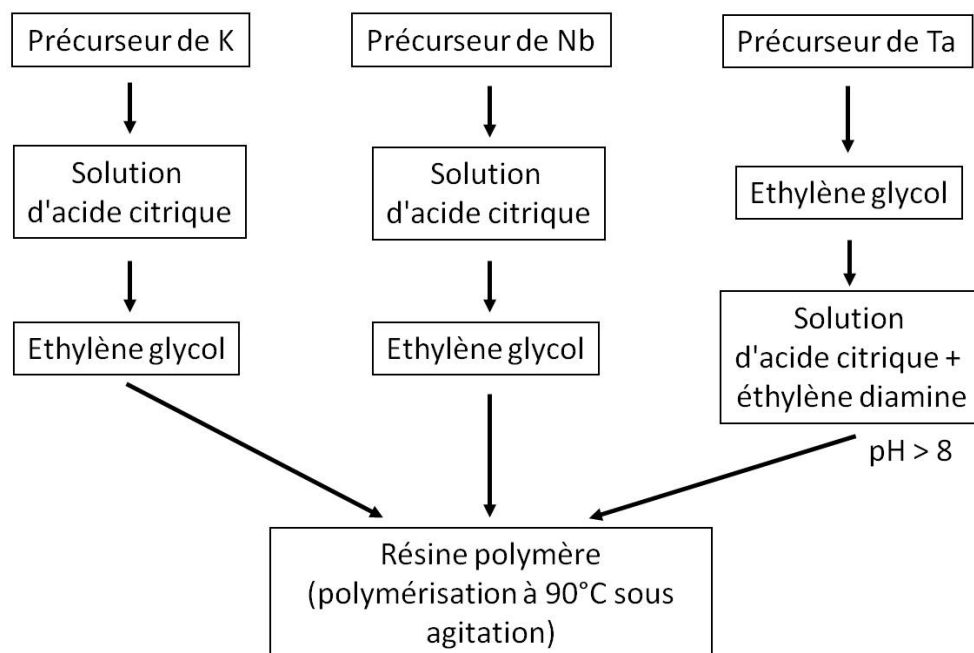


Figure II-5 : Représentation schématique de la synthèse d'une résine de KTN pour des dépôts en films minces.

Les différentes solutions de citrates métalliques sont préparées séparément, en dissolvant chaque sel métallique le carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ , 1,5  $H_2O$ , *Fluka*) et les oxalates de niobium et d'ammonium (*CBMM*) dans une solution d'acide citrique (acide citrique monohydraté, *ACROS*) au préalable dissout dans de l'eau (figure II-5). L'agent polymérisant (l'éthylène glycol) est ensuite ajouté à chacune de ces solutions. Le précurseur utilisé lors de cette synthèse est l'éthoxyde de tantale car les autres précurseurs de tantale sont difficilement solubles (demande l'utilisation d'acide fluoridrique) ou bien à base de chlorure et nécessite une étape d'élimination de ces ions chlore. L'éthoxyde de tantale  $Ta(CH_3CH_2O)_5$  (*Alfa Aesar*), déjà sous forme liquide, requiert des précautions particulières, en raison de sa grande sensibilité vis-à-vis des molécules d'eau. Il est dans un premier temps dissout dans l'éthylène glycol qui a été légèrement chauffé afin de retirer toute molécule d'eau du solvant. Puis, sont ajoutés progressivement l'acide citrique et un agent chélatant (éthylène diamine) permettant de maintenir un  $pH > 8$  et d'éviter toute hydrolyse du tantale. Le rapport molaire (acide citrique / cation) est fixé à 3 et celui (éthylène glycol / acide citrique) est fixé à 4 (soit à 60/40 en massique). Enfin, les solutions correspondant à chaque cation sont mélangées avant

d'être agitées à 90°C, pendant environ 3 h, afin de synthétiser le polymère. Comme pour les dépôts par PLD, un excès de potassium est indispensable pour l'obtention de couches minces stoechiométriques avec la phase pérovskite désirée. Dans le cas des dépôts par CSD, un excès de 40 %<sub>mol</sub> a été choisie d'après l'étude antérieure menée au laboratoire [8, 72]. Les travaux par la méthode CSD ont été initiés en collaboration avec V. Bouquet, Maître de Conférences au Laboratoire.

### I.2.b Dépôt par "spin-coating"

La technique employée pour déposer les films minces à partir d'une résine a été le *spin-coating* (ou centrifugation) (figure II-6). Elle consiste à déposer quelques gouttes de résine sur un substrat, maintenu par un système d'aspiration. Le substrat est ensuite mis en rotation et la solution s'étale, sous l'effet de la force centrifuge. Comme toutes les méthodes de dépôt en solution, la viscosité de la résine est un paramètre très important pour la qualité des dépôts. Utiliser des résines contenant des polymères dilués dans l'eau, permet d'ajuster facilement la viscosité en ajoutant de l'eau ou en l'évaporant par chauffage. Dans le cas des dépôts par *spin-coating*, l'épaisseur du dépôt peut être estimée par :

$$h = \alpha \times \left( \frac{3\eta m}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad [108]$$

Avec             $m$  : la vitesse d'évaporation             $\omega$  : la vitesse de rotation  
                    $\eta$  : la viscosité de la solution             $\alpha$  : le coefficient de proportionnalité  
                    $\rho$  : la densité de la solution (masse de solvant par volume de résine)

Ainsi, il est possible de contrôler l'épaisseur du film déposé à l'aide de plusieurs paramètres tels que la vitesse de dépôt, le temps de rotation, la viscosité et la mouillabilité de la solution vis-à-vis du substrat.

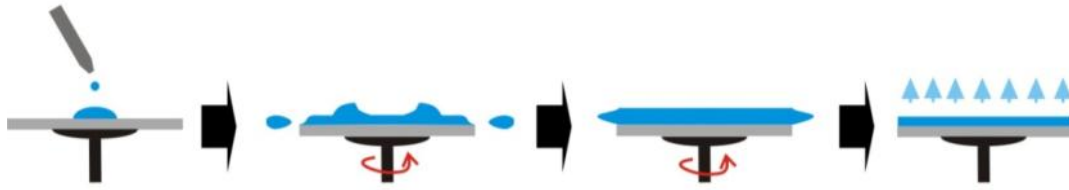


Figure II-6 : Représentation schématique des dépôts par spin-coating

Suite au dépôt du film mince gélifié, l'ensemble (substrat et couche) est déposé sur une plaque chauffée à 300°C, pendant 30 secondes, afin d'évacuer au mieux le solvant restant et de figer le film. Deux autres traitements thermiques sont nécessaires : le premier appelé pyrolyse, à 300°C, pour éliminer la matière organique, le second à plus haute température (400-700°C), afin de synthétiser et cristalliser le matériau. Le dépôt d'un film est typiquement de l'ordre de 20-80 nm par couche déposée. Ainsi, pour obtenir des films minces de plus grande épaisseur, il faut répéter les opérations de dépôt et recuit autant de fois qu'il est nécessaire.

### I.3 Intérêts et inconvénients des techniques de dépôt choisies

Les deux méthodes présentées ci-dessus, sont les deux principales mises en place au sein du laboratoire. Toutes deux différentes, elles comportent certains avantages et inconvénients (tableau II-2) et permettent surtout d'obtenir des couches minces avec des caractéristiques spécifiques. En effet, la méthode de dépôt peut avoir des impacts sur la qualité d'orientation, la microstructure, et en conséquence, sur les propriétés physiques des films.

	Avantages	Inconvénients
<b>Ablation laser pulsé (PLD)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Optimisation des conditions de dépôt relativement rapide</li> <li>• Cristallisation <i>in situ</i></li> <li>• Bonne qualité cristalline des couches (épitaxie)</li> <li>• Rapidité de croissance</li> <li>• Croissance d'hétérostructure aisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de gouttelettes</li> <li>• Volatilité de certains éléments</li> <li>• Inhomogénéité en épaisseur</li> <li>• Substrats de petite surface</li> <li>• Difficilement industrialisable</li> </ul>
<b>Voie chimique en solution par procédé Pechini (CSD)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grande pureté et homogénéité en composition</li> <li>• Basse température</li> <li>• Faible investissement en équipement</li> <li>• Substrats de grande surface</li> <li>• Utilisation d'un milieu aqueux</li> <li>• Industrialisable</li> <li>• Croissance d'hétérostructure aisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Effet de bord</li> <li>• Traitement thermique <i>ex situ</i></li> <li>• Temps de manipulation relativement long</li> <li>• Emission de COV possible</li> <li>• Possibilité de fissures lors du séchage ou recuit</li> <li>• Faible épaisseur du revêtement (peut être laborieux pour les dépôts de grande épaisseur)</li> <li>• Stabilité des solutions</li> </ul>

Tableau II-2 : Principaux avantages et inconvénients de l'ablation laser pulsé (PLD) et de la voie chimique en solution par procédé Pechini (CSD).

#### I.4 Choix du substrat

Le substrat, étant le support de la couche mince, est un élément essentiel à prendre en compte. L'un des premiers critères, pour le choisir, est son adaptabilité avec les applications visées. Ainsi dans notre cas, pour la réalisation de dispositifs coplanaires pour mesures hyperfréquences, nous privilégierons des substrats avec peu de pertes diélectriques, et présentant également une permittivité relativement basse pour augmenter les propriétés d'agilité en confinant le champ électrique dans la couche mince. Pour la croissance de films, on peut ensuite distinguer deux grands types de substrat : les substrats appelés "polycristallins" (ne possédant aucune orientation privilégiée et conduisant à des films "polycristallins") et les substrats monocristallins (pouvant engendrer une croissance épitaxiale). Pour faciliter la croissance épitaxiale et donc une bonne qualité d'orientation, il est souhaitable que le substrat et la couche mince aient des structures cristallographiques (*i.e.* arrangement atomique et/ou des réseaux cristallins) proches.



D'autres critères sont aussi pris en compte, comme la compatibilité chimique, les caractéristiques mécaniques, les coefficients de dilation thermique et le coût. Parmi les substrats qui peuvent respecter ces exigences et qui sont souvent utilisés pour ces applications, on retient : les substrats d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  polycristalline), les substrats monocristallins de saphir R ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  orienté  $(1\bar{1}02)$  dans le système hexagonal), et de  $\text{LaAlO}_3$  (noté LAO orienté  $(1\bar{1}02)$  dans le référentiel hexagonal ou bien  $(100)_{\text{PC}}$  dans le référentiel pseudo-cubique). De nombreuses études sont aussi menées avec le substrat de  $\text{MgO}$  cependant, il est souvent à l'origine de phénomènes de diffusion importants, et possède un coefficient de dilatation thermique élevé, en plus d'être sensible à l'humidité. Quelques études ont aussi été réalisées en électrodes planaires, et requièrent l'utilisation de substrats avec une électrode inférieure comme le substrat de  $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  et  $\text{Pt}(111)/\text{saphir R}$  dont les couches de platine orientées  $(111)$  sont texturées et épitaxiées, respectivement. Les caractéristiques cristallographiques et diélectriques des substrats utilisés sont répertoriées dans le tableau II-3.

Le dépôt de couches minces, demandant un contrôle de la matière à l'échelle nanométrique, nécessite d'être très vigilant sur chaque étape et notamment sur le nettoyage et la préparation des substrats. En effet, il est important de retirer toute trace de poussières, graisses ou impuretés pouvant se trouver sur la surface. Pour l'ablation laser, la préparation du substrat nécessite un nettoyage par ultrasons dans une solution d'acétone puis d'isopropanol avant d'être séché. Pour le dépôt par CSD, une première étape consiste à enlever tout résidu organique (graisses, etc.), en maintenant le substrat dans une solution commerciale de RBS (solution alcaline commerciale utilisée dans la microélectronique pour le nettoyage de substrat). Rincé à l'eau déionisée, il subit ensuite le même traitement que les substrats préparés pour la PLD : nettoyage par ultrasons dans l'acétone puis l'isopropanol et séchage. Notons, toutefois, que pour le nettoyage de substrats recouverts d'une électrode, l'utilisation des ultrasons pourrait détériorer cette électrode, et est donc évitée.

Substrat	Caractéristiques cristallographiques				Propriétés diélectriques		Fournisseur
	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Réseau dans le plan	Type	$\epsilon_r$ (300K)	$\tan\delta$ (10 GHz)	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Rhombodrique	a = 4,21 c = 12,99	-	Poly-cristallin	9,4 ( $\perp$ ) 11,5 ( $\parallel$ )	6,2.10 <sup>-6</sup> ( $\perp$ )	-
<b>Saphir R Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1-102)</b>			a = 3,50 Å $\alpha = 85.6^\circ$ (pseudo cubique)	Mono-cristallin		5,4.10 <sup>-6</sup> ( $\parallel$ )	<i>Crystal</i>
<b>LaAlO<sub>3</sub> (1-102)</b>	Rhombodrique	a = 5,36 c = 13,11	a = 3,79 Å $\alpha = 90,5^\circ$ (Plan de base pseudo carré)	Mono-cristallin	24,5	6.10 <sup>-5</sup>	<i>Crystal</i>
<b>MgO (100)</b>	Cubique	a = 4,21	-	Mono-cristallin	9,7 (77 K)	9.10 <sup>-4</sup> (77 K)	<i>Crystal</i>
<b>Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100)</b>	Cubique	a = 3,92	-	Platine (111) texturé	-	-	<i>Crystal</i>
<b>Pt(111)/Saphir R</b>			a = 4,80 Å b = 2,77 Å (Plan de base pseudo rectangle)	Platine (111) épitaxié	-	-	Pt déposé par pulvérisation cathodique au laboratoire

Tableau II-3 : Caractéristiques cristallographiques et propriétés diélectriques des substrats utilisés lors de ces travaux.

## II. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

### II.1 Type de croissance d'une couche mince

Les couches minces peuvent être classées suivant l'orientation des grains dans le film. En effet, trois types d'orientation peuvent être distingués : aléatoire, texturée et épitaxiée (figure II-7). La croissance aléatoire correspond à des couches dont les grains ne possèdent aucune orientation particulière ; elle est généralement observée sur des substrats polycristallins et parfois aussi sur des monocristaux. Le diagramme de diffraction des rayons X en mode  $\theta-2\theta$  d'une couche mince "aléatoire" est similaire à celui d'une poudre. Les couches texturées possèdent une orientation particulière suivant la direction de croissance mais sont désordonnées dans le plan. La croissance épitaxiale qualifie une couche dont les grains sont ordonnés cristallographiquement dans les trois directions de l'espace. La croissance épitaxiale est fortement favorisée par le substrat et son réseau cristallographique. En effet, une croissance épitaxiale sera favorisée par une "continuité" structurale entre le film et le substrat. En conséquence, un désaccord de maille  $\Delta a$  (*mismatch*) correspondant à l'écart géométrique entre le réseau cristallographique du substrat ( $a_S$ ) et celui du film ( $a_F$ ) peut être défini par :

$$\Delta a = \frac{a_F - a_S}{a_S}$$

Une croissance épitaxiale sera d'autant plus favorisée et sa qualité améliorée que ce désaccord de maille sera plus faible. Lors de la croissance de films minces, des contraintes mécaniques peuvent apparaître : compressives ( $\Delta a > 0$ ) ou extensives ( $\Delta a < 0$ ). Les différentes configurations sont déterminées par diffraction des rayons X.

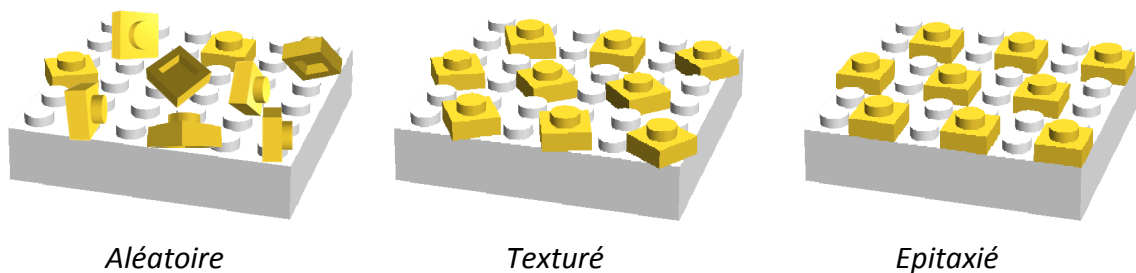


Figure II-7 : Représentation schématique des différents types de croissance de couches minces.

## II.2 Diffraction des rayons X

### II.2.a *Diffractomètre "poudre"*

Pour les analyses par diffraction des rayons X, nous utilisons tout d'abord un diffractomètre dit "de routine" qui est un diffractomètre en mode  $\theta$ - $2\theta$ , *D8 Advanced Bruker AXS*. Il est équipé d'un détecteur *Bruker LynxEye* à localisation linéaire comportant 192 bandes de silicium (équivalent à 192 détecteurs rectilignes). L'utilisation de ce type de détecteur permet une acquisition simultanée sur  $4^\circ$  et permet donc une acquisition rapide des diagrammes avec la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $1,54056 \text{ \AA}$ ) sélectionné par un monochromateur. Ce type de mesure permet d'obtenir rapidement des informations sur les phases en présence dans la couche. Elle permet aussi de distinguer une éventuelle orientation préférentielle des grains, en fonction de l'intensité relative des pics et de l'absence éventuelle de certaines réflexions.

### II.2.b *Diffractomètre 4 cercles (dit "de texture")*

Pour les analyses plus poussées de films minces ayant une orientation préférentielle, nous utilisons un diffractomètre 4 cercles (de texture), *D8 Discover (Bruker)* ([figure II-8](#)). Il est équipé également d'un détecteur *LynxEye* et utilise la raie  $K\bar{\alpha}$  ou  $K\alpha_1$  lorsque le monochromateur est installé. Afin d'avoir le maximum d'intensité nous travaillons généralement sans monochromateur en ajoutant un filtre nickel qui masque la raie  $K\beta$  du cuivre éventuellement visible pour des raies de très forte intensité comme celles du substrat. Dans tous les cas, nous utilisons en amont un miroir de Gobel générant un faisceau en  $K\bar{\alpha}$ . L'utilisation du détecteur *LynxEye* s'effectue dans une configuration "1D" permettant une acquisition rapide, en mode  $\theta$ - $2\theta$  ou en configuration "0D", avec une meilleure précision angulaire (lors de ces travaux, elle est réglée à  $0,07^\circ$  (une largeur de  $0,37 \text{ mm}$ )), utilisée pour les autres modes. La géométrie de l'appareil offre de nombreuses possibilités sur les mesures et permet une grande précision du positionnement de l'échantillon (translations en  $X$ ,  $Y$ , et  $Z$  ainsi que les rotations  $\varphi$ ,  $\chi$  et  $\omega$ ). De plus, tous ces mouvements peuvent être découplés les uns par rapport aux autres.

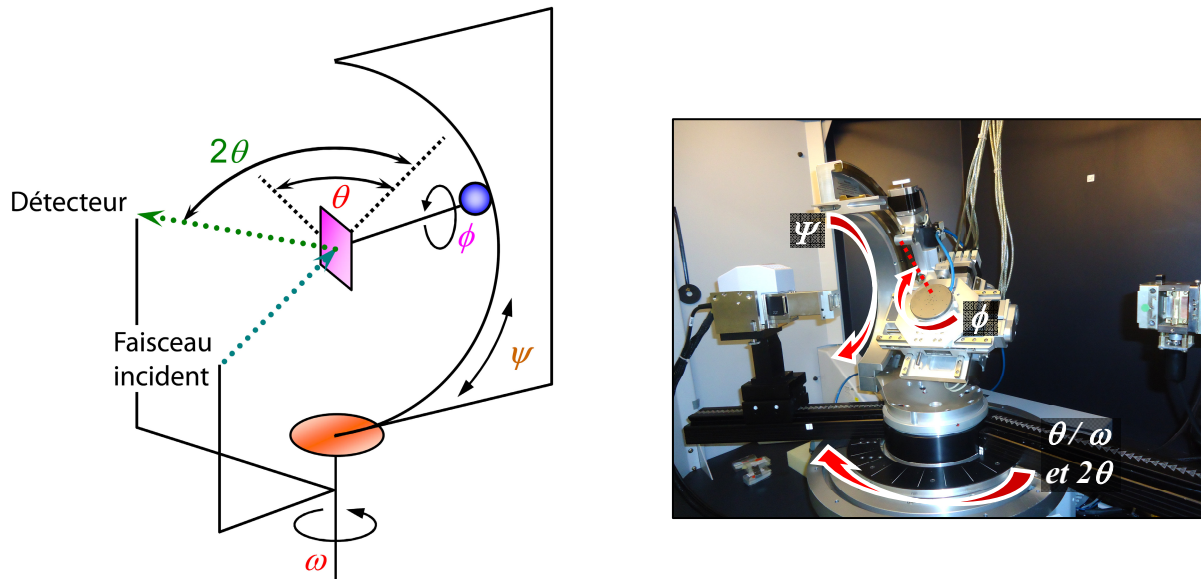


Figure II-8 : Schéma de la géométrie avec les différents mouvements angulaires du diffractomètre et la photo du diffractomètre quatre cercles D8 discover (Bruker).

### Mode $\theta$ - $2\theta$

Dans le mode  $\theta$ - $2\theta$ , le détecteur se déplace d'un angle  $2\theta$  et l'échantillon, couplé au détecteur, d'un angle  $\omega = 2\theta/2$ . En conséquence, seuls les plans qui seront perpendiculaires à la direction de croissance diffracteront. Dans ce mode, pour observer un phénomène de diffraction, il est nécessaire de satisfaire à la fois la loi de Descartes et la loi de Bragg. Ainsi, l'angle d'incidence doit être égal à l'angle de diffraction et les faisceaux incident et diffracté doivent être dans le même plan que la normale au substrat, selon la relation de Descartes. Pour une famille de plans, la loi de Bragg doit être respectée :

$$2d \sin \theta = k\lambda$$

avec  $d$ ,  $\theta$ ,  $k$  et  $\lambda$  correspondant respectivement à la distance interréticulaire de la famille de plans, l'angle d'incidence des rayons X, l'ordre de la diffraction et la longueur d'onde des rayons X.

Le mode  $\theta$ - $2\theta$  permet d'accéder à d'autres informations. Ainsi lorsque la taille des domaines diffractants (ou la longueur de cohérence des domaines diffractants) est suffisamment petite, un élargissement des pics est observé. L'utilisation de la relation de Scherrer permet alors de retrouver la taille de ces domaines qui, dans le cas des couches minces à croissance colonnaire, correspond à l'épaisseur de la couche et est définie par :

$$e = \frac{\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad \text{avec} \quad \beta_{hkl} = \beta_m - \beta_0$$

ou  $e$ ,  $\beta_{hkl}$  et  $\theta_{hkl}$  correspondent à la longueur de cohérence des domaines, la largeur à mi-hauteur de la réflexion choisie et corrigée de la fonction de l'appareillage (en radians) et l'angle de Bragg de la réflexion. La largeur angulaire à mi-hauteur des pics de diffraction dépend de l'ouverture du faisceau ( $\beta_0$ ) et l'élargissement angulaire est lié au facteur de forme ( $\beta_m$ ). Notons que ce phénomène d'élargissement et les valeurs déduites de cette loi ne sont visibles et significatifs que pour des longueurs de cohérence faibles, typiquement inférieures à 80 -100 nm, mais plus précisément en dessous de 50 nm.

### Mode $\omega$ -scan

En fixant le détecteur à l'angle  $2\theta$  correspondant à une réflexion (généralement celle associée à l'orientation de la couche), un balayage en  $\omega$  permet d'évaluer la qualité d'orientation des cristallites hors du plan, elle est aussi couramment appelée *Rocking Curve* (figure II-9). La mesure permet, entre autres, d'obtenir une distribution statistique de la quantité de grains orientés suivant cette direction, avec une dispersion angulaire des cristallites autour de cet axe. Cette dispersion angulaire nous permet d'évaluer d'une manière quantitative la qualité d'ordre hors du plan, en mesurant la largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$  (ou FWHM : *Full Width at Half Maximum*). Plus cette dispersion sera petite et meilleure sera la qualité d'ordre hors du plan. Cependant, elle ne permet pas de différencier avec certitude une croissance texturée d'une croissance épitaxiale.

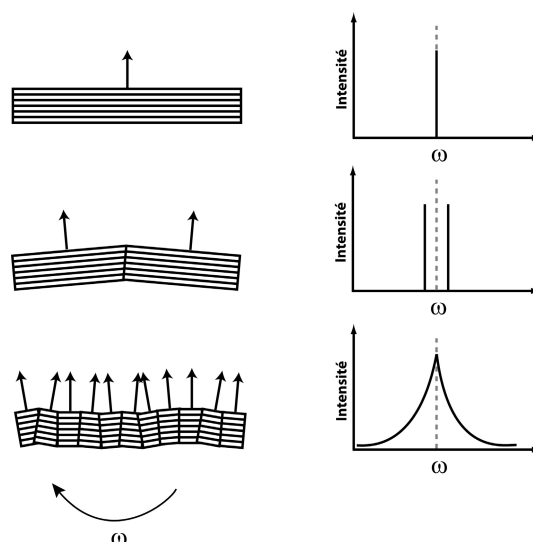


Figure II-9 : Description schématique de l'acquisition de la dispersion angulaire (distribution statistique) des cristallites orientés autour de la normale à l'échantillon.

### Calcul des proportions d'orientation dans une couche mince

Dans le cas de la coexistence de plusieurs orientations, une estimation des proportions de chacune d'entre elles est possible en combinant les analyses en mode  $\theta$ - $2\theta$  avec celles en mode  $\omega$ -scan.

La proportion ( $X_{hkl}$ ) de cristallites possédant l'orientation (hkl) peut-être estimée par :

$$\frac{X_{hkl}}{X_{hkl(ref)}} = \frac{I_{hkl}^{film} / I_{hkl}^{massif}}{I_{hkl(ref)}^{film} / I_{hkl(ref)}^{massif}} \quad \text{et} \quad \sum X_{hkl} = 1$$

Avec 
$$I_{hkl}^{film} = I_{hkl}^{\omega\text{-scan}} \times FWHM_{hkl}^{\theta-2\theta}$$

où  $I_{hkl}^{film}$  est l'intensité intégrée totale du pic de diffraction d'une réflexion hkl. Elle peut être approximée en multipliant l'intensité intégrée du pic de la réflexion choisie en mode  $\omega$ -scan ( $I_{hkl}^{\omega\text{-scan}}$ ) par la largeur à mi-hauteur du pic de la même réflexion en mode  $\theta$ - $2\theta$  ( $FWHM_{hkl}^{\theta-2\theta}$ ).

$I_{hkl}^{massif}$  est l'intensité intégrée du matériau massif (fiche ICDD) corrigée de la multiplicité (1 sur un monocristal). L'indice (*ref*) désigne une réflexion de référence correspondant généralement à la raie la plus intense sur le diagramme de poudre ou la fiche ICDD.

### Mode $\varphi$ -scan

Ce mode est essentiellement utilisé afin de différencier une croissance texturée d'une croissance épitaxiale et pour évaluer la qualité de l'épitaxie. Pour étudier cet ordre dans le plan, il est nécessaire de faire diffracter un plan oblique à la direction de croissance observée en mode  $\theta$ - $2\theta$  classique. Par exemple, considérons une croissance (001) de la couche, il faudra alors choisir une réflexion (hkl), autorisée par le groupe d'espace et suffisamment intense pour observer la diffraction de ces plans, présentant une certaine inclinaison par rapport aux plans (00l). Pour la détection de la réflexion choisie, l'échantillon est ensuite basculé grâce au mouvement  $\chi$  défini par l'angle entre la normale du plan de croissance et celle du plan oblique (par exemple : pour une symétrie cubique et une orientation de croissance (100), on choisit de travailler généralement sur un plan oblique (110), et on bascule l'échantillon d'un angle  $\chi = 45^\circ$ ). Une fois ce mouvement effectué, le plan oblique (hkl) est dans le plan de diffraction et l'échantillon est ensuite mis en rotation autour de la normale avec le mouvement  $\varphi$ . Lors du balayage en  $\varphi$ , l'existence de pics de diffraction à des azimuts précis est la signature d'un ordre des cristallites dans le plan et donc d'une croissance épitaxiale. La position des pics sur le diagramme permet de déterminer l'agencement dans le plan du réseau de la couche mince par rapport à celui du substrat. De manière identique au cas du mode  $\omega$ -scan, il est possible d'évaluer la qualité de l'épitaxie avec la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ( $\Delta\varphi$ ).



### **III. Caractérisations morphologiques et chimiques**

#### **III.1 Caractérisations morphologiques**

##### *III.1.a Microscopie électronique à balayage*

La morphologie des couches minces est observée par microscopie électronique à balayage (MEB) qui est une technique rapide et non destructive. Les analyses ont été réalisées par J. Le Lannic sur un MEB à effet de champ *JEOL JSM 6301 F* au *CMEBA* (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et d'Analyses de l'Université de Rennes 1). Utiliser un microscope à effet de champ permet d'obtenir des images de résolution équivalente à celles obtenues avec des tensions d'accélération bien plus élevées sur des appareils classiques à filament (avec des tensions de 7-9 kV au lieu de 20-40 kV typiquement). Ceci est un avantage pour l'analyse de matériaux diélectriques. En effet, en utilisant des tensions plus faibles, on réduit les effets de charges qui perturbent l'acquisition d'images de bonne qualité, tout en évitant une métallisation préalable de l'échantillon. Le détecteur d'électrons secondaires permet l'acquisition des images de l'état de surface ou de la section transverse des échantillons, Dans certains cas, un détecteur d'électrons rétrodiffusés est utilisé pour observer le contraste chimique de l'échantillon.

##### *III.1.b Microscopie à force atomique*

Les analyses par microscopie à force atomique (AFM ou *Atomic Force Microscopy*) ont été réalisées par S. Ollivier avec un appareil *D3100 Veeco* équipé d'un contrôleur *Nanoscope V* au LARMAUR Université de Rennes 1. Ce type de mesure permet d'obtenir la topographie d'un échantillon à partir d'un balayage de la surface par une pointe qui se déplace suivant la verticale au vu des interactions de type Van Der Waals avec la surface. Le mode d'acquisition utilisé est appelé mode "*tapping*" (contact intermittent) et est basé sur les variations de fréquences de résonance propres du levier, sur lequel est montée la pointe, lors de la variation d'interaction rencontrée au cours du balayage. La résolution de ces mesures est de l'ordre de l'angström pour la résolution verticale alors que la résolution latérale dépend de la taille de la pointe utilisée (ici la dizaine de nanomètres). Les informations pouvant être

retirées de ces analyses sont la taille de grain et la rugosité. Les valeurs de rugosité (rugosité quadratique moyenne :  $R_{rms}$  (*Root-Mean-Square roughness*)) ont été calculées à deux échelles différentes ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  ou  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) et sont définies par :

$$R_{rms} = \frac{\sqrt{\sum_i Z_i^2}}{N} \text{ Avec } Z_i \text{ la déviation verticale pour les } N \text{ points de l'image}$$

### III.2 Microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie

La microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : *Energy Dispersive Spectroscopy*) est couplée à un MEB de modèle JEOL JSM 6400. Les analyses ont été effectuées au CMEBA par I. Péron et F. Gouttefangeas. Cette méthode utilise les rayons X caractéristiques de chaque élément qui ont été générés par un échantillon suite à son irradiation par un faisceau d'électrons. La surface d'analyse minimale est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^2$  et la profondeur d'analyse de l'ordre du micron pour une tension d'accélération de 20 kV. Cette tension peut poser problème pour des couches minces d'épaisseur inférieure à  $1 \mu\text{m}$  (émission X du substrat). En conséquence, une tension de 10 kV est utilisée pour limiter la détection du substrat lorsque les éléments à analyser le permettent. Le spectre est collecté à l'aide d'un système *OXFORD Link Inca* équipé d'une photodiode de Si dopée Li et d'un analyseur multicanal avec une sensibilité de l'ordre du pourcent. Une fois les données collectées, les calculs sont effectués à l'aide du logiciel *INCA / ID*. Celui-ci tient compte de l'émissivité propre à chaque élément, de la fluorescence, de l'absorption et des effets de matrice. Avant toute analyse et afin de limiter les effets de charges qui pourraient perturber les mesures, les échantillons sont recouverts d'une fine couche de carbone (10 - 20 nm).

### III.3 Caractérisation chimique par spectroscopie par sonde ionique (SIMS)

Les mesures de spectroscopie de masse des ions secondaires (ou SIMS : *Secondary Ions Mass Spectroscopy*) ont été effectuées par S. Weber du Centre de Compétences en Microscopies Electroniques et Microsondes (Institut Jean Lamour, Nancy). Cette

caractérisation consiste à bombarder une surface avec un faisceau d'ions  $O^{2+}$  accélérés, dans notre cas à 5 KeV avec un courant de 25 nA. La surface bombardée est de  $20 \times 20 \mu m^2$  et la zone analysée de  $30 \times 30 \mu m^2$ . Les atomes sont arrachés de l'échantillon couche par couche en allant de la surface jusqu'au substrat. Suite à l'impact, des particules (atomes et/ou ions) sont éjectées de l'échantillon. Seuls les ions vont être analysés et séparés, en fonction du rapport masse sur charge électrique. Cette technique est une méthode très sensible, mais, les résultats obtenus restent des valeurs qualitatives en raison de l'entourage proche des atomes. En effet, un élément qui se trouve dans une matrice cristallisée donnée, n'aura pas un rendement identique (intensité détectée) lorsqu'il se trouve dans une autre structure cristalline (par exemple, un métal ou son oxyde correspondant).

La profondeur des cratères a été mesurée par un profilomètre mécanique (Dektak), et nous avons considéré une vitesse de pulvérisation moyenne pour tracer les profils d'intensité en fonction de l'épaisseur.

### III.4 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET), ou *Transmission Electron Microscopy* (TEM) en anglais, est une technique d'analyse permettant d'étudier les microstructures et structures des matériaux à des échelles pouvant aller jusqu'à quelques angströms. Le matériau d'une épaisseur suffisamment faible, est traversé par un faisceau d'électrons qui interagit avec la matière irradiée. Ces interactions permettent à la fois d'imager le matériau et d'obtenir des clichés de diffraction d'une zone bien précise de l'échantillon. Les analyses ont été effectuées par V. Demange, Chargée de Recherches CNRS au Laboratoire, lors de son séjour à l'institut Jean Lamour (IJL) de Nancy. Le microscope électronique en transmission est un modèle de Philips CM200 (200kV) filament  $LaB_6$ .

#### *III.4.a Principe*

Le faisceau d'électrons cohérent traverse un échantillon sous forme de lame mince (typiquement d'une épaisseur inférieure à  $1000 \text{ \AA}$ ). L'échantillon est placé dans le plan objet d'une lentille électromagnétique, appelée lentille objective. Plusieurs faisceaux d'électrons peuvent être collectés : les électrons transmis et ceux qui sont diffractés par les plans

cristallographiques ( $hkl$ ) en position de Bragg (cf. paragraphe II.2.b). Par la suite, les électrons passent à travers la lentille objective et un système de projection. Ceux-ci permettent de visualiser sur un écran fluorescent, soit l'image présente sur le plan image de la lentille, soit le diagramme de diffraction présent dans le plan focal de la lentille (figure II-10).

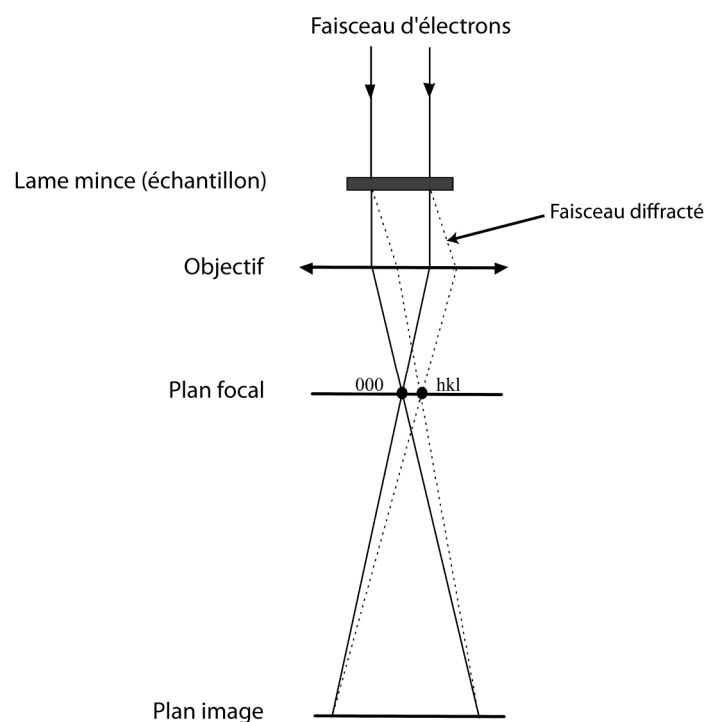


Figure II-10 : Schéma du principe de fonctionnement de la lentille objective d'un microscope électronique en transmission.

### Mode diffraction

Les électrons sont diffractés par les plans cristallographiques d'un cristal en position de Bragg. La longueur d'onde des électrons étant égale à  $0,025 \text{ \AA}$  à  $200 \text{ kV}$ , la valeur de  $\theta$ , angle de diffraction, est de l'ordre de  $0,2\text{-}0,3^\circ$ . Ainsi les plans en position de diffraction sont presque parallèles au faisceau d'électrons. Il y a diffraction quand la sphère d'Ewald (de rayon  $1/\lambda$ ) intercepte le réseau réciproque.  $\lambda$  étant très petit, la courbure de la sphère d'Ewald est très faible, et cette dernière s'apparente à un plan (figure II-11a). La figure II-11b schématise un diagramme de diffraction en axe de zone, c'est-à-dire lorsque le faisceau est parallèle à un axe commun à plusieurs plans. Les distances inter-réticulaires peuvent être déduites du cliché de diffraction obtenu et de la formule suivante :

$$d_{(hkl)} \times r_{(hkl)} = L \times \lambda \quad \text{avec} \quad L \times \lambda = K$$

où  $d_{(hkl)}$  et  $r_{(hkl)}$  sont, respectivement, la distance inter-réticulaire, et la distance entre la tache associée à la réflexion  $(hkl)$  et la tache centrale  $(000)$ .  $L$ ,  $\lambda$  et  $K$  sont des valeurs liées à la mesure en elle-même correspondant à la distance échantillon-plan d'enregistrement (appelée longueur de chambre), à la longueur d'onde des électrons et à la constante du microscope, respectivement.

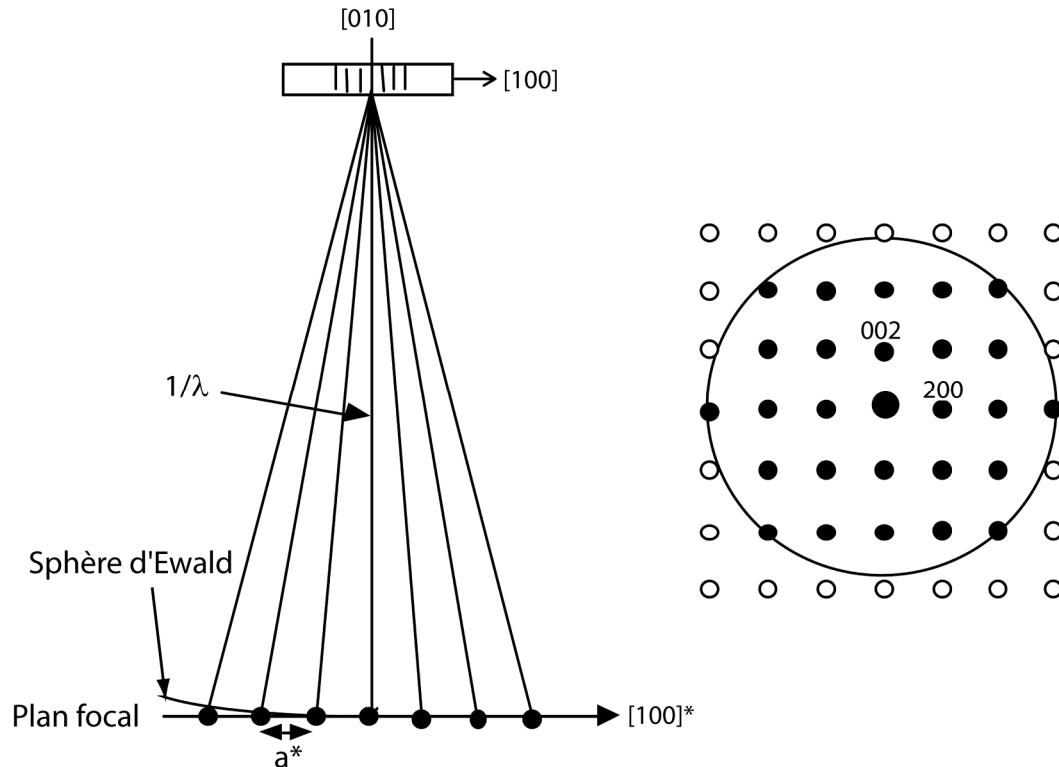


Figure II-11 : Schéma de diffraction électronique suivant un axe  $[100]$  d'une maille cubique.

### Mode image

Dans le mode image, il est possible de sélectionner le faisceau transmis en utilisant un diaphragme (appelé diaphragme objectif) et ainsi d'observer la microstructure de l'échantillon. Dans cette configuration, les faisceaux diffractés ne contribuent pas à la formation de l'image : le cliché obtenu est dit "image en champ clair".

Une autre configuration peut être choisie afin de faire participer certains faisceaux diffractés à la formation de l'image. Pour cela, le faisceau diffracté choisi est basculé sur l'axe optique du microscope, puis sélectionné par le diaphragme objectif. Les zones contenant les plans  $(hkl)$  (sélectionnés) en position de Bragg vont apparaître en clair sur l'image et inversement. Cette configuration est appelée "image en champ sombre".

### III.4.b Préparation des échantillons

#### Les géométries d'observation

Deux géométries peuvent être choisies pour l'observation d'échantillons sous forme de couche mince en microscopie électronique en transmission : la vue plane et la vue transverse. Elles permettent d'acquérir des informations différentes et sont complémentaires l'une de l'autre (tableau II-4 et figure II-11).

Vue plane	Vue transverse
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Structure cristalline (paramètres dans le plan).</li> <li>▪ Relation épitaxiale substrat / couche mince.</li> <li>▪ Texturation dans le plan.</li> <li>▪ Taille des grains.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Structure cristalline (paramètres dans la direction de croissance).</li> <li>▪ Texturation, défaut suivant l'épaisseur (croissance colonnaire ...).</li> <li>▪ Rugosité d'interface.</li> <li>▪ Diffusion à l'interface.</li> </ul>

*Tableau II-4 : Informations sur l'échantillon obtenues selon la configuration de préparation choisie : vue plane ou transverse.*

La microscopie électronique en transmission nécessite une étape de préparation des échantillons minutieuse conduisant à l'obtention de lames d'une épaisseur inférieure à quelques dizaines d'angströms. Une épaisseur très fine est indispensable afin de permettre aux électrons de traverser l'échantillon, en limitant les phénomènes de diffusion inélastique, et les effets liés à l'aberration chromatique des lames. Pour la préparation des couches minces sous forme de lames minces, deux techniques ont été utilisées : l'amincissement mécanique par tripode et l'amincissement ionique.

#### Amincissement mécanique par la méthode tripode

L'amincissement mécanique par tripode est utilisé pour obtenir un échantillon en forme de biseau dont une partie est transparente et l'autre plus épaisse permettant la tenue mécanique de l'échantillon. La première étape consiste à découper soigneusement l'échantillon (substrat + couche mince) de dimension suffisamment petite (1x1 mm<sup>2</sup>) pour

permettre son collage sur un anneau de cuivre pour l'analyse MET. L'échantillon est ensuite collé sur le pied en *pyrex* de la tripode et les deux autres pieds de la tripode sont réglés de telle sorte que le biseau final obtenu ait un angle de  $1^\circ$  (figure II-12).

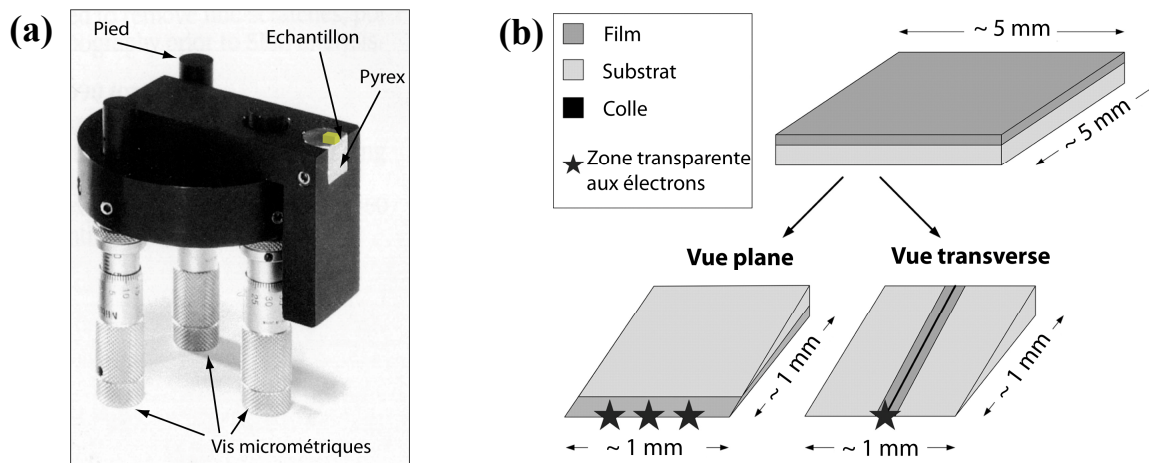


Figure II-12 : (a) Photographie de la tripode et (b) schéma des deux configurations utilisées pour la préparation de lame mince : vue plane et vue transverse.

Pour obtenir un échantillon en vue plane, la couche mince est collée sur le pyrex et l'abrasion du substrat est effectuée à l'aide de disques recouverts de grains de diamant de tailles de plus en plus petites (30, 15, 6, 3, 1, 0,5  $\mu\text{m}$ ). Pour chaque disque utilisé, il est nécessaire de contrôler l'épaisseur et de s'assurer que les dommages causés par un disque de granulométrie donnée seront supprimés par le suivant (typiquement les dommages causés sont évalués à 3 fois la granulométrie des grains recouvrant le disque). L'amincissement se termine par un polissage avec de la silice colloïdale ( $\varnothing < 1000 \text{ \AA}$ ) sur un disque en feutre.

Lors de l'amincissement d'échantillons en vue transverse, une première étape de collage consiste à mettre en vis-à-vis les couches minces avant les étapes de découpe et d'amincissement. La particularité de la préparation de lame en vue transverse est de polir la première face à plat et la seconde comme précédemment en biseau.

### Amincissement ionique

L'amincissement ionique a montré, dans de nombreux cas, l'apparition de dégâts liés à l'abrasion (amorphisation, redéposition de matière, ...). Cette méthode est parfois nécessaire après l'étape d'amincissement à la tripode qui a permis de diminuer au maximum l'épaisseur

de l'échantillon, mais qui est parfois parfois limitée par la fragilité de l'échantillon, dans notre cas monocristallin.

Le principe est simple : une abrasion est réalisée à l'aide d'un ou deux jets d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) accéléré (à 0,5 kV et 3 mA) ([figure II-13](#)). L'amincisseur utilisé est de marque *Fischione* (model 1010 : *low angle ion milling & polishing system*) avec un angle des ions argon sur l'échantillon de  $4^\circ$  et une rotation séquentielle sur  $15^\circ$ . Le porte-échantillon est refroidi à des températures comprises entre  $-100^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  pendant l'abrasion. Ces conditions d'abrasion (tension et intensité des ions argon, température) ont été optimisées afin de minimiser, au mieux, les dégâts que pourrait apporter l'amincissement ionique, tout en conservant une plage d'observation maximale (angle d'abrasion faible). L'étape d'amincissement ionique n'est pas indispensable à l'obtention de lame mince et n'est pas réalisée lorsque l'échantillon est suffisamment mince et de bonne qualité après l'étape de la tripode.

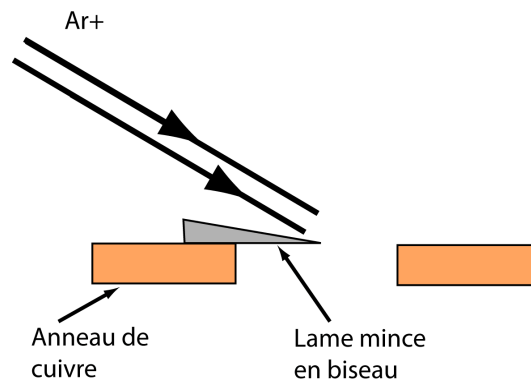


Figure II-13 : Schéma de principe de l'amincissement ionique d'une lame mince en biseau

Avant toute analyse par microscopie électronique en transmission, un film très fin de carbone est déposé sur l'échantillon avec évaporateur carbone pour éviter tout phénomène de charge induit par le comportement diélectrique du matériau et du substrat, en présence du faisceau d'électrons.



## IV. Caractérisations physiques

### IV.1 Caractérisations optiques par ellipsométrie spectroscopique

#### IV.1.a Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique, non-destructive, permettant de sonder à différentes longueurs d'onde certaines propriétés physiques, directement ou indirectement liées à l'indice de réfraction (densité, composition, porosité ...), et les caractéristiques morphologiques d'un échantillon (épaisseurs, multicouches et leur anisotropie relative éventuelle). Elle repose sur la mesure du changement d'état de la polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [109].

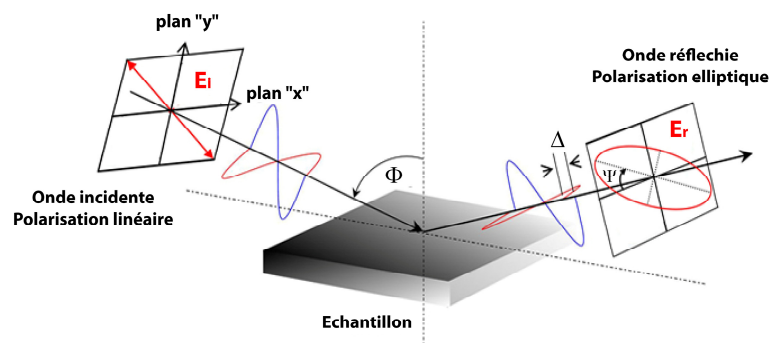


Figure II-14 : Principe de l'ellipsométrie ; réflexion des axes de polarisation sur la surface d'un échantillon.

Lors des mesures ellipsométriques, une lumière blanche incidente est polarisée linéairement en incidence oblique sur un échantillon. Son champ électrique se décompose suivant deux directions : une parallèle au plan d'incidence ( $E_p$ ) et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence ( $E_s$ ) (figure II-14). Après réflexion sur une surface plane, la polarisation du faisceau est modifiée et devient généralement elliptique. L'ellipse de polarisation transmise est caractérisée par les phases relatives des composantes parallèle ( $E_p$ ) et perpendiculaire ( $E_s$ ) et permet de définir des coefficients de réflexion ( $r_p$ ) et ( $r_s$ ) tels que :

$$r_p = \frac{E_{r,p}}{E_{i,p}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} = |r_s| \exp(i\delta_s)$$

où  $|r_p|$  et  $|r_s|$  est la modification de l'amplitude parallèle et perpendiculaire,  $\delta_p$  et  $\delta_s$  les déphasages induits par la réflexion. Il est possible ensuite de définir les angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  :

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$$

#### IV.1.b Appareillage et mesures

Les mesures ont été effectuées à l'Institut de Physique de Rennes, en collaboration avec R. Lefort. L'ellipsomètre spectroscopique utilisé lors de ces travaux est un ellipsomètre à modulation de phase *UVISEL* (Jobin Yvon) contrôlé par le logiciel *DeltaPsi2*. Les mesures peuvent être effectuées entre 350 nm et 2000 nm avec un angle entre 45° et 90°. La taille du faisceau incident peut être choisie de quelques dizaines de microns carrés à quelques millimètres carrés.

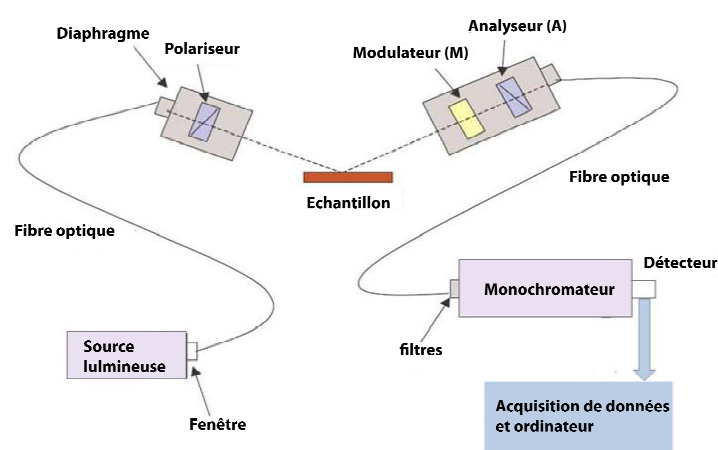


Figure II-15 : Schéma du principe de l'ellipsomètre à modulation de phase : *UVISEL* [110].

Le principe de l'appareillage est représenté sur la figure II-15. La source de lumière blanche émise par une lampe Xenon est polarisée linéairement avant d'être réfléchi par l'échantillon. Elle passe ensuite à travers un élément modulateur, l'analyseur et enfin le

monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde. Le modulateur est un barreau de silice piézoélectrique dont la biréfringence est modulée par application d'une tension électrique dépendante du temps. L'intensité  $I(t)$  qui résulte de cette modulation est ensuite transformée en signal électrique par un photomultiplicateur et peut être exprimée par :

$$I(t) = I_0 + I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t)$$

Il en résulte deux composantes  $I_S$  et  $I_C$  qui sont mesurées de manière indépendante grâce au modulateur photoélastique [110-111].  $I_S$  et  $I_C$  peuvent s'exprimer en fonction des angles ellipsométriques, de l'angle du polariseur (P), du modulateur (M) et de l'analyseur (A) [112]. Suivant la configuration choisie les équations (décrites complètement en annexes I) sont simplifiées ainsi :

- Lorsque  $(P-M) = \pm 45^\circ$ ,  $M = 0^\circ$  (ou  $90^\circ$ ) et  $A = \pm 45^\circ$  [configuration II] :

$$I_S = \pm \sin(2\Psi) \cdot \sin \Delta \quad \text{et} \quad I_C = \pm \sin(2\Psi) \cdot \cos \Delta$$

- Et lorsque  $(P-M) = \pm 45^\circ$ ,  $M = \pm 45^\circ$  et  $A = \pm 45^\circ$  [configuration III] :

$$I_S = \pm \sin(2\Psi) \cdot \sin \Delta \quad \text{et} \quad I_C = \pm \cos(2\Psi)$$

Avec ces deux grandeurs mesurées sur une large gamme de longueur d'onde, il est possible de remonter aux caractéristiques optiques  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  et microstructurales de la couche mince indirectement au travers d'un modèle des propriétés optiques du matériau.

#### *IV.1.c Modélisation et interprétation des mesures*

Cette technique de caractérisation physique est une mesure indirecte avec affinement d'un modèle optique reproduisant au mieux les mesures. Le principe d'analyse des données mesurées par l'ellipsomètre spectroscopique est présenté sur la figure II-16. La première étape après l'acquisition des données consiste à créer un modèle optique correspondant à notre échantillon. Il est important de connaître l'échantillon analysé et d'émettre des hypothèses afin de faciliter le fit. Il est composé d'un substrat dont les caractéristiques optiques  $n_s(\lambda)$  et  $k_s(\lambda)$  sont connues. Ensuite des hypothèses sont émises sur le matériau en couche mince : épaisseur, dispersion de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption, etc. La loi de dispersion,

couramment utilisée pour les matériaux diélectriques, est une loi de Cauchy [113] qui est définie par :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad \text{et} \quad k(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5} + \dots$$

Cette loi de dispersion peut souvent être réduite en première approximation dans le domaine de longueurs d'onde où le matériau est transparent à :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

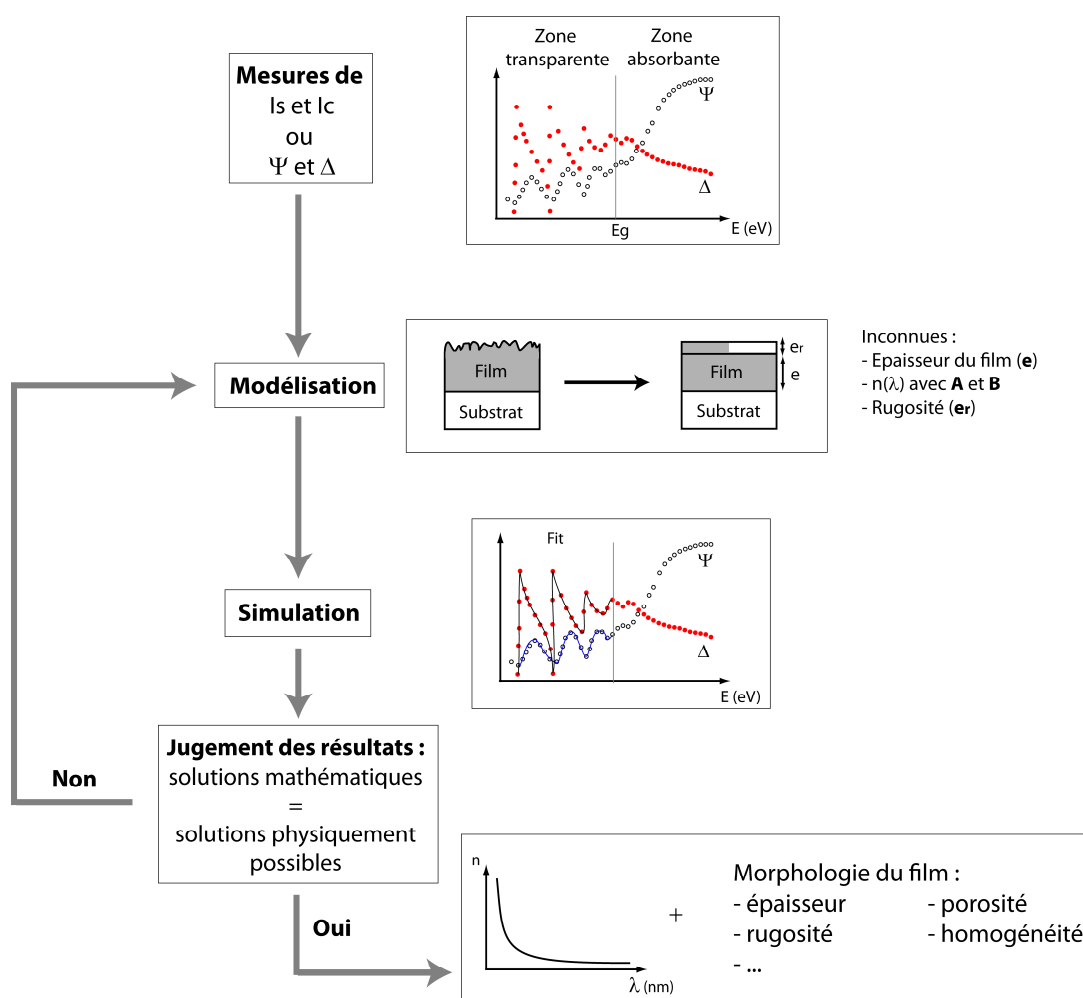


Figure II-16 : Diagramme schématisé de l'analyse des données d'ellipsométrie spectroscopique.

Une fois le modèle correctement défini, il est nécessaire de sélectionner le domaine en longueur d'onde sur lequel le logiciel effectuera le fit. Il faut aussi parfois complexifier le modèle en ajoutant des couches supplémentaires décrivant les interfaces entre matériaux

(rugosité, gradient d'indices, ...). La porosité peut aussi être estimée en ajoutant un pourcentage de vide dans la couche. Pour les hétérostructures, le nombre d'inconnues est multiplié par le nombre de couches qui constituent l'hétérostructure. Le nombre d'inconnues est presque toujours beaucoup plus grand que celui des mesures indépendantes effectivement acquises, et le résultat d'un fit est donc modèle-dépendant, et n'est souvent pas unique. Il convient alors de sélectionner parmi les solutions numériques celle qui est la plus vraisemblable d'un point de vue physique.

## IV.2 Caractérisations diélectriques à basses fréquences

La caractérisation diélectrique de ces matériaux, en fonction de la température et dans une gamme de fréquences comprise entre 10 kHz et 1 MHz a été effectuée à l'INFM (*National Institut of Materials Physics*, dirigé par la Professeur L. Pintilie en collaboration avec A.C. Galca et C. Dragoï) à Bucarest lors de mon séjour de deux semaines en Roumanie.

### IV.2.a *Principe de mesure*

La couche mince peut être modélisée par un circuit RLC dont la réponse, vis-à-vis d'un champ électrique alternatif de fréquence  $f$ , est mesurée par l'impédance ([figure II-17a](#)). L'impédance ( $Z$ ) d'un échantillon représente l'opposition au passage du courant dans l'échantillon en ohms et est décrite par la formule suivante [114] :

$$Z = R + jX$$

Avec  $R$  et  $X$  qui représentent, respectivement, la résistance et la réactance. Dans notre cas, la réactance correspond à la réponse capacitive ( $X_C$ ) et inductive ( $X_L$ ) de la couche :

$$X = X_C - X_L = 2.\pi.f.L - \frac{1}{2.\pi.f.C}$$

où  $L$  et  $C$  sont la capacité et l'inductance respectivement. L'impédance complexe ( $Z$ ) peut être exprimée par ses deux projections sur l'axe réel et imaginaire ([figure II-17b](#)). Les valeurs de capacité et de pertes diélectriques sont déduites de ces valeurs  $R$  et  $X$  par les formules suivantes :

$$\tan \delta = \frac{R}{X} \quad \text{et} \quad C_{\text{couche}} = \frac{X}{2.\pi.f.(R^2 + X^2)}$$

Dans le cas des mesures sur couches minces en configurations MIM, la permittivité est aisée à retrouver en connaissant la géométrie (épaisseur ( $e$ ) et surface ( $S$ )) de l'échantillon :

$$\varepsilon_r = \frac{C.e}{\varepsilon_0.S}$$

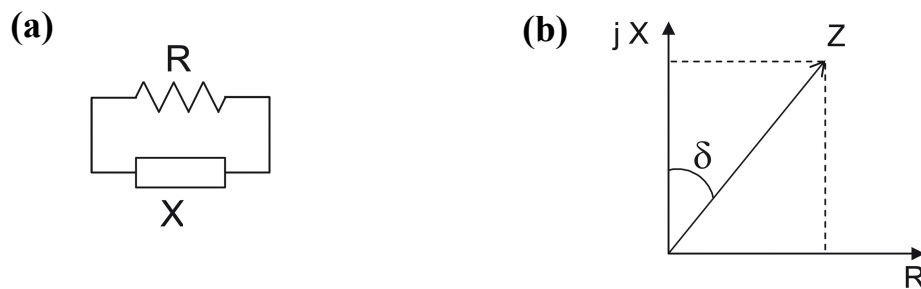


Figure II-17 : Modélisation électrique d'un circuit en parallèle (RLC) et représentation du vecteur complexe  $Z$  dans un diagramme d'impédance.

#### IV.2.b Appareillage et mesures

Les mesures électriques sur couches minces en configuration MIM nécessitent la présence d'électrodes sur la partie supérieure du film. Les électrodes de platine ont été déposées par pulvérisation cathodique à travers un masque permettant d'obtenir des électrodes d'une surface de 0,2 mm<sup>2</sup>.

Les mesures électriques en température sont effectuées dans un cryostat relié à une pompe turbomoléculaire permettant l'évacuation de toute trace d'humidité pouvant perturber les mesures. La température de l'enceinte peut être réglée à 1 K près entre 10-30 K à 400 K. Le cryostat (*Janis cryostat*) est réglé à 1K près, et peut atteindre des températures minimales d'environ 10-30 K à l'aide d'un compresseur cryogénique (gaz : Hélium) connecté à l'enceinte par un "doigt froid". Les mesures de l'impédance ont été réalisées à l'aide d'un pont d'impédance *HP4194A* et celles du courant ont été effectuées à l'aide d'un électromètre *Keithley 6517*. Les cycles d'hystérésis ont été mesurés à l'aide d'un *analyseur TF2000* en mode dynamique. L'acquisition des données et les traitements numériques ainsi que la

régulation en température ont été effectués à l'aide d'un logiciel mis au point à l'INFM, et ce, de manière automatisée pour toutes les mesures ainsi que la régulation en température.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales techniques utilisées lors de ces travaux. Tout d'abord deux techniques de dépôt de couches minces sont abordées : un procédé physique (l'ablation laser pulsé, noté PLD) et un procédé chimique (dépôt par voie chimique en solution et *spin coating*, noté CSD). Par la suite, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation des propriétés structurales, microstructurales et chimiques (DRX, MEB, AFM, MET, EDS). Nous avons aussi présenté les techniques de caractérisations physiques des matériaux : la mesure des propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique et la mesure des propriétés diélectriques à basses fréquences (10 kHz – 1MHz) sur des capacités planaires.

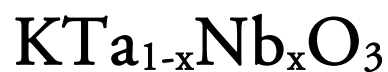
Les caractérisations diélectriques à hautes fréquences, dont les résultats sont présentés dans le manuscrit, sont issues d'une collaboration étroite avec l'IETR et ont été effectuées par Y. Corredores dans le cadre de sa thèse sous la direction de Prof. Ronan Sauleau et Dr Xavier Castel [115] ([annexes II](#) et [IV](#)). Quelques résultats complémentaires ont été obtenus dans le cadre de collaborations ponctuelles ([annexes III](#)) qui seront alors précisées.

Les chapitres suivants seront focalisés sur les résultats obtenus lors de ces travaux. Le chapitre III présentera les études des films de KTN déposés par PLD avec les études structurales et microstructurales (MET), suivies des caractérisations diélectriques à hautes fréquences (de 1 à 60 GHz). Le chapitre IV sera consacré à l'étude d'un matériau non-ferroélectrique (BZN) accordable en tension. Nous y présenterons les différentes caractérisations effectuées sur les films de BZN (seul) avant de discuter des travaux sur l'association en multicouche des deux matériaux BZN et KTN dans le chapitre suivant (chapitre V).

# CHAPITRE III :

COUCHES MINCES

FERROELECTRIQUES DE



ET INFLUENCE DU DOPAGE PAR







## **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude du matériau  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  sous forme de films minces déposés par PLD. Pour plus de clarté, les valeurs de  $x$  seront désignées dans la suite de ce manuscrit par le rapport Ta/Nb (ex : KTN (50/50) pour  $x = 0,5$ ). Ce matériau a été longuement étudié au sein du laboratoire et a fait l'objet de plusieurs thèses [6, 8, 116]. Dans un premier temps nous décrirons les caractéristiques structurales et microstructurales couramment observées sur les films minces de KTN déposés par PLD sur différents substrats ( $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ , saphir R,  $\text{MgO}(100)$  et  $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ). Puis, nous présenterons une étude en microscopie électronique en transmission, réalisée sur une couche mince de KTN (65/35) déposé sur  $\text{LAO}(100)_{\text{PC}}$ , dans le but d'observer la microstructure et les phénomènes liés à la présence éventuelle de domaines ferroélectriques.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de films minces de KTN dopés par MgO. Cette étude a débuté lors de la thèse de Q. Simon [8], lequel a montré que le dopage de KTN par MgO permet de réduire fortement les pertes diélectriques. Cependant, les techniques d'analyse utilisées n'ont pas permis de définir l'origine exacte de cette diminution. Les couches, déposées par PLD, peuvent contenir le magnésium sous forme de MgO (composite) et/ou inséré dans la structure cristalline et donc comme dopant. Les travaux menés au cours de cette thèse ont permis d'apporter des éléments de réponse, en combinant les caractérisations structurales, microstructurales et physiques, sur la nature (élément ou oxyde) et la position (composite ou dopage) du magnésium dans la couche mince.

## **I. Etude des films minces de KTN**

Le choix des compositions étudiées a été effectué suite à des travaux antérieurs menés au laboratoire dans le cadre des thèses d'A. Rousseau [6], A. Moussavou [7] et Q. Simon [8]. La composition KTN (50/50), avec un comportement ferroélectrique à température ambiante, a l'avantage de présenter la plus forte agilité, au détriment de pertes diélectriques non négligeables. Les compositions de la solution solide montrant le minimum de pertes diélectriques sont celles ayant un comportement paraélectrique et correspondant à des compositions avec  $x \leq 0,35$ . Dans nos travaux, l'étude des films minces de KTN s'est donc focalisée sur deux compositions de la solution solide  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  : KTN (50/50), avec une agilité élevée et  $T_C$  sur matériau massif égale à 370 K [5] et KTN (65/35), avec  $T_C$  sur matériau massif égale à 269 K [5].

### **I.1 Caractérisations structurales et microstructurales de films minces déposés sur $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$ , $\text{MgO}(100)$ et saphir R**

Dans cette partie, nous allons présenter les caractérisations structurales et microstructurales de couches minces de KTN (65/35). Ces caractéristiques sont typiques de ce matériau pour les deux compositions étudiées ((50/50) et (65/35)). Des films minces, d'environ 500 nm d'épaisseur de KTN, sont déposés par ablation laser dans les conditions décrites dans le chapitre II §-I.1.d sur trois principaux substrats :  $\text{LAO}(100)_{\text{PC}}$ ,  $\text{MgO}(100)$  et saphir R de 10x10 mm<sup>2</sup>. Les diagrammes de DRX caractéristiques de KTN déposés sur ces trois substrats sont représentés sur la figure III-1.

Les films minces sur saphir R présentent une croissance pouvant être qualifiée d'aléatoire avec toutefois une légère tendance à s'orienter suivant la direction [100]. Les grains orientés (100) présentent une dispersion angulaire autour de l'axe de croissance de 2,7 ° (figure III-1b), sans aucun ordre observé dans le plan, comme mis en évidence par le fond continu sur le  $\phi$ -scan. Le désaccord de maille de 14 % entre les deux sous-réseaux et la différence d'angle (entre les réseaux cubique de KTN et pseudo-carré du plan R de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), permettent d'expliquer pourquoi une croissance épitaxiale immédiate est difficilement envisageable. Toutefois, une étude menée au sein du laboratoire a mis en évidence la croissance épitaxiale de KTN sur saphir R en utilisant une couche tampon de  $\text{KNbO}_3$  [117],

mettant en évidence non seulement l'effet de désaccord de maille avec le saphir R, mais aussi, un phénomène d'interdiffusion diminué.

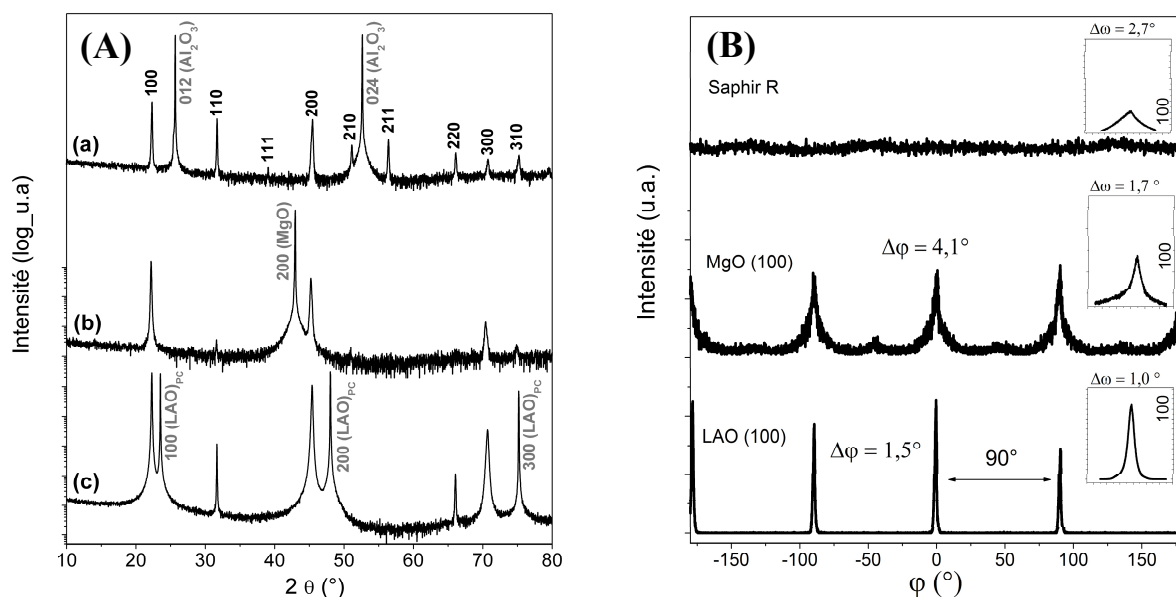


Figure III-1 : (A) Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  de films minces de KTN (65/35) déposés sur (a) saphir R, (b) MgO(100) et (c) LAO(100)<sub>PC</sub>. (B) Diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scan des réflexions {110} des films minces de KTN orientés (100) et en encart les diagrammes de DRX en mode  $\omega$ -scan correspondants.

Les films déposés sur MgO(100) sont orientés très préférentiellement (100) (proportion de 95 %) avec une orientation secondaire (110) (proportion de 5 %). L'épitaxie des cristaux orientés (100) est mise en évidence par le diagramme de DRX en mode  $\phi$ -scan, avec un  $\Delta\phi = 4,1^\circ$  et une dispersion angulaire autour de l'axe de croissance de  $\Delta\omega = 1,7^\circ$ , ces valeurs étant courantes sur ce substrat. Le désaccord de maille de  $-5,2\%$ , lors de l'agencement des réseaux de la couche mince et du substrat explique l'épitaxie observée.

Les couches minces de KTN déposées sur LAO possèdent une orientation préférentielle (100) correspondant à 95 % de la couche et une orientation secondaire (110) en très faible quantité. L'épitaxie des cristaux orientés (100) est observée sur les diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scans avec des valeurs de  $\Delta\omega = 1,0^\circ$  et  $\Delta\phi = 1,5^\circ$  représentatives des valeurs couramment observées. Cet ordre dans le plan peut être expliqué par l'agencement des atomes de la structure de KTN sur celle de LAO. En effet, la croissance est de type cube sur cube, en considérant les mailles pseudo-cubiques des deux matériaux, avec un désaccord de maille de  $+5,3\%$  (figure III-2).

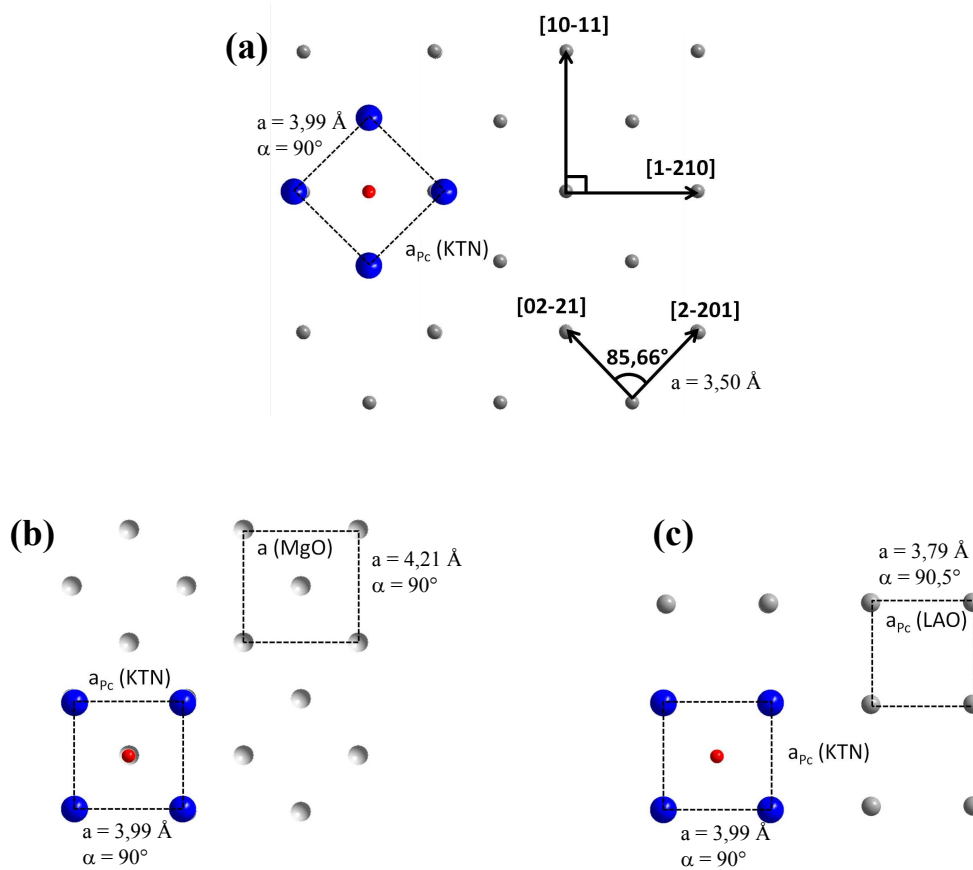


Figure III-2 : représentation schématique de la superposition dans le plan des réseaux métalliques de KTN (en bleu) et de (a) saphir R, (b) MgO(100) et (c) LAO(100)<sub>PC</sub> (en gris), en considérant une composition de KTN ((65/35)) ( $a = 3,99 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 90^\circ$ ).

La microstructure de KTN déposé par PLD est très particulière avec des grains très anguleux de forme carrée ayant une taille entre 50 et 200 nm (figure III-3). L'agencement des grains diffère suivant le substrat utilisé, allant d'un pavage régulier sur LAO et MgO à un agencement désordonné des grains sur saphir R. L'observation de la microstructure des couches peut être corrélée à l'interprétation des diagrammes de DRX, à savoir la mise en ordre des cristallites hors du plan et dans le plan sur LAO et MgO, où les grains sont bien alignés entre eux. Sur saphir R, un mélange, de "trois" familles d'orientation de grains, peuvent être observées avec des grains à plat, sur la tranche (forme allongée) et en pointe correspondant aux trois principales orientations ((100), (110) et (111), respectivement). Ces microstructures conduisent à des rugosités de surface élevées d'environ 15 nm ( $R_{rms}$ ) pour les films déposés sur LAO et MgO, légèrement inférieures à celles sur saphir R avec  $R_{rms} \approx 25 \text{ nm}$ . Cette valeur de rugosité plus faible observée sur les films déposés sur LAO et MgO peut être reliée à la qualité structurale des films et à l'épitaxie des cristaux orientés (100).

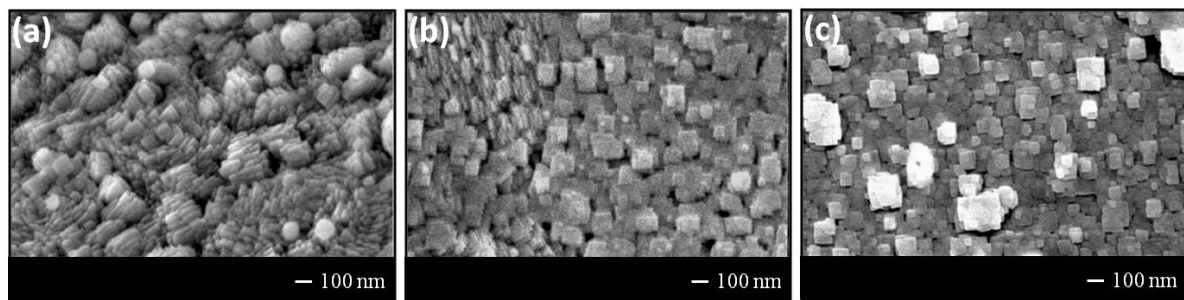


Figure III-3 : Exemples de micrographies MEB de couches minces de KTN déposées sur (a) saphir R, (b)  $\text{MgO}(100)$  et (c)  $\text{LAO}(100)_{\text{PC}}$ .

## I.2 Caractérisations par microscopie électronique en transmission : KTN (65/35) déposé sur $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$

Une lame mince préparée en vue plane par la méthode du tripode, suivie d'un amincissement ionique et recouverte d'une fine couche de carbone amorphe a été caractérisée par microscopie électronique en transmission (*cf.* chapitre II §-III.4.b). Après insertion dans le microscope, la lame présente une orientation [001] qui est inclinée de quelques degrés par rapport au faisceau d'électrons. Le diagramme de diffraction électronique en axe de zone est présenté sur la figure II-4. Les taches de diffraction éloignées de la tache transmise présentent toutes un triplement, ce qui indique la présence d'au moins trois types d'orientations dans le plan. Les angles de désorientation entre les directions  $\langle 110 \rangle$  sont de l'ordre de 1 et  $1,3^\circ$  mais l'imprécision de ces mesures est importante, car la caméra utilisée présente une faible dynamique pour l'enregistrement de ce type de cliché.

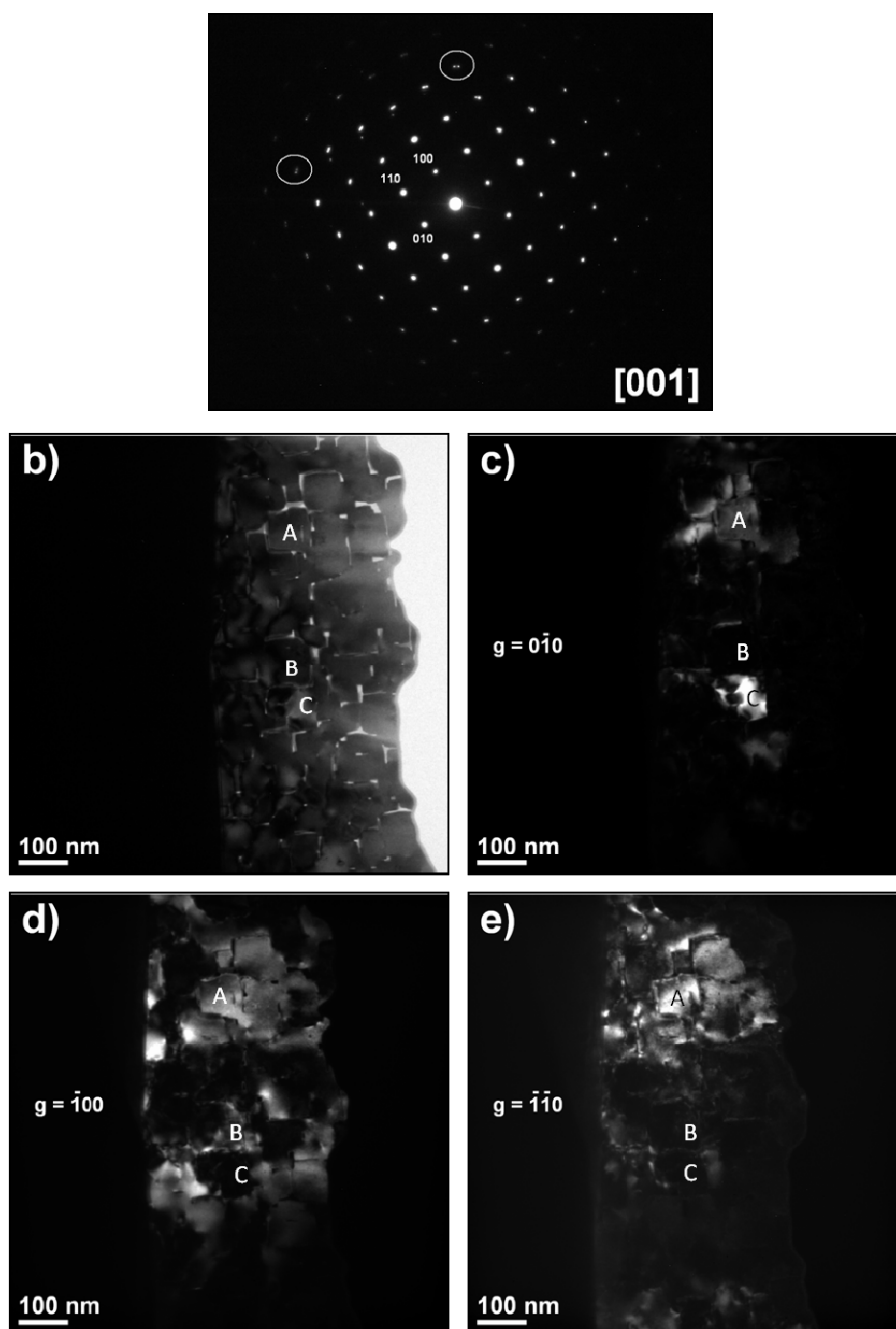


Figure III-4 : (a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone  $[001]$  de la couche mince KTN65/35 sur LAO. Les taches de diffraction sont triplées, comme par exemple celles entourées par des cercles sur la figure ; (b) image en champ clair de la couche mince en vue plane ; (c) image en champ sombre de la même zone en sélectionnant la réflexion  $g = 0\bar{1}0$  en axe de zone ; (d) idem avec  $g = \bar{1}00$  ; (e) idem avec  $g = \bar{1}\bar{1}0$ .

La présence de domaines ferroélectriques peut expliquer la séparation des taches de diffraction : les domaines de type  $90^\circ a/a$  sont des domaines dont les vecteurs de polarisation sont perpendiculaires entre eux et situés dans le plan d'observation. La paroi séparant les

domaines à  $90^\circ$  l'un de l'autre se situe dans le plan  $(\bar{1}10)$  [118]. L'angle de désorientation entre les deux domaines ( $90^\circ - \delta$ ) est lié à la tétragonalité de la phase ferroélectrique par la relation  $\delta = 2 \cdot \arctan(c/a)$ . La présence de domaines  $90^\circ a/a$  est caractérisée sur un diagramme de diffraction électronique par une séparation des taches  $\{hh0\}$  de l'angle  $2\delta$  tandis qu'il n'y a pas de séparation des réflexions  $\{\bar{h}h0\}$  puisque ce plan est commun aux deux domaines. Pour les cristaux massifs quadratiques  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$ , la valeur de  $\delta$  est de l'ordre de  $0,85^\circ$ . Dans le cas de domaines de type  $90^\circ a/c$ , les vecteurs de polarisation sont également à  $90^\circ$  l'un de l'autre mais un seul se situe dans le plan d'observation tandis que l'autre est parallèle à la direction d'observation (les domaines  $90^\circ a/a$  et  $90^\circ c/a$  sont en fait cristallographiquement équivalents, et ne se distingue l'un de l'autre que par la direction d'observation). Sur un diagramme de diffraction, ce type de domaine se caractérise par la présence des taches de diffraction supplémentaires le long de  $\langle 100 \rangle$ , tandis que les taches  $\{010\}$  ne sont pas dédoublées [119]. Le fait que les taches soient triplées sur le diagramme de diffraction (figure III-4a) aussi bien pour les réflexions  $\{hh0\}$  que pour les réflexions  $\{\bar{h}h0\}$  peut correspondre à la présence de deux types de domaines  $90^\circ a/a$  avec des parois de domaines le long de  $\{hh0\}$  dans un cas et de  $\{\bar{h}h0\}$  dans l'autre cas. Cependant, le fait que le film soit épitaxié sur un substrat anisotrope peut également induire une désorientation entre les grains.

La figure III-4b) est un champ clair de l'échantillon orienté selon l'axe de zone  $[001]$ , et les figures III-4c,d,e) sont des champs sombres réalisés avec les réflexions  $g = 0\bar{1}0$ ,  $g = \bar{1}00$  et  $g = \bar{1}\bar{1}0$  selon la même orientation (condition multifaisceaux). Ces images montrent que le film est constitué de grains de forme carrée de différentes tailles. En tenant compte de la rotation entre le diagramme de diffraction et l'image, il a été déterminé que les séparations entre les grains sont situées le long des plans  $(100)$  et  $(010)$ . Les différences de contrastes entre les 3 champs sombres indiquent que ces grains présentent des orientations différentes entre eux. Ainsi la cristallite marquée "A" est en contraste pour les 3 conditions, indiquant que les réflexions  $(\bar{1}00)$  et  $(0\bar{1}0)$  sont équivalentes : ce cristal peut donc être constitué soit de la phase quadratique avec le vecteur de polarisation parallèle au faisceau d'électrons, ou de la phase cubique. Le grain marqué "B" est en contraste pour  $g = 0\bar{1}0$  mais pas pour  $g = \bar{1}00$ , et c'est l'inverse pour le grain marqué C. Ces deux grains sont donc possiblement constitués de la phase quadratique avec leur vecteur de polarisation respectifs alignés dans le plan, mais à  $90^\circ$  l'un de l'autre.



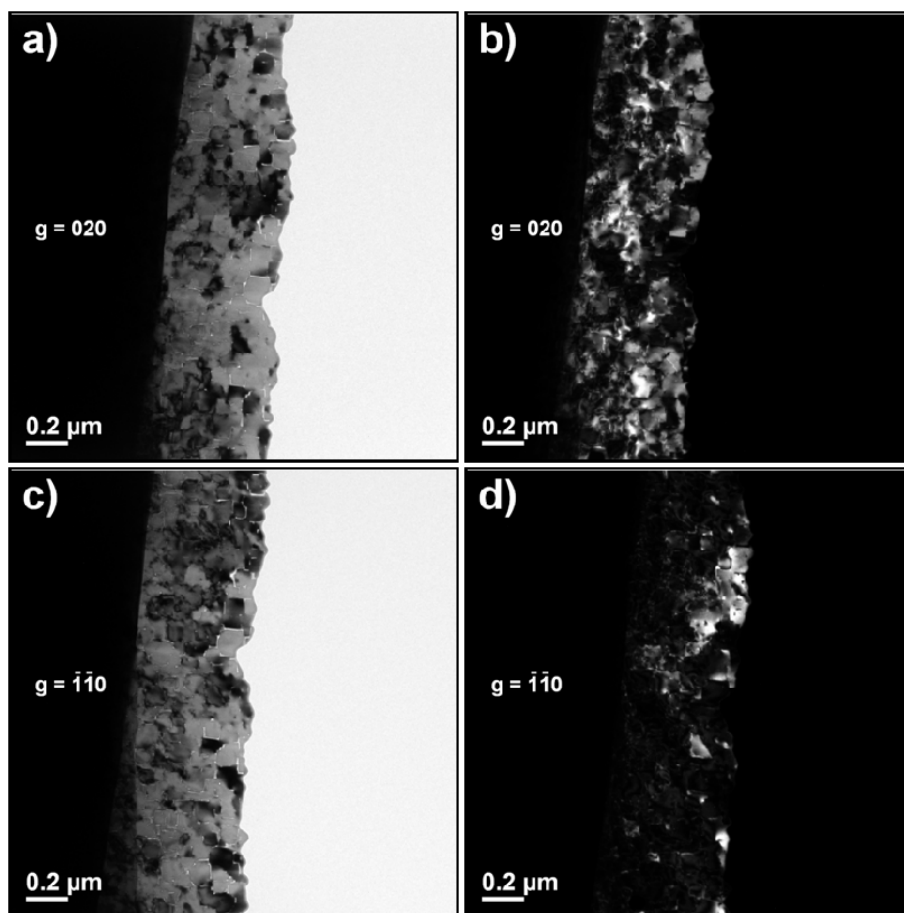


Figure III-5 : (a) image en champ clair de la couche mince KTN (65/35) sur LAO en condition 2-ondes avec  $g = 020$  ; (b) champ sombre correspondant ; (c) champ clair avec  $g = \bar{1}\bar{1}0$  ; (d) champ sombre correspondant.

La figure III-5 est une série d'images en champ clair et sombre prises en conditions 2-ondes (le cristal est incliné de quelques degrés de l'axe de zone de telle manière qu'une seule réflexion  $g$  soit excitée). Dans ces conditions, un contraste de bandes alternées sombres et claires, très incurvées et de petite taille apparaît dans les champs sombres.

Une autre série d'acquisition dans les mêmes conditions a été réalisée à un grandissement plus élevé (figure III-6). Les réflexions qui ont été utilisées sont  $g = 200, \bar{2}00, 020, 0\bar{2}0, 300, \bar{3}00, 220, \bar{2}\bar{2}0, \bar{2}20, 2\bar{2}0, 330, \bar{3}\bar{3}0, \bar{3}30, 3\bar{3}0, 220, \bar{2}\bar{2}0, \bar{2}20, 210, \bar{2}\bar{1}0, 2\bar{1}0, \bar{2}10, 2\bar{1}0, \bar{1}20, 1\bar{2}0$ , mais seuls les champs clairs et sombres obtenus avec les réflexions  $(020)$ ,  $(\bar{2}00)$ ,  $(0\bar{2}0)$  et  $(\bar{2}\bar{2}0)$  sont montrés dans la figure III-6. De nombreux phénomènes ont été observés, certains demandant des caractérisations plus poussées (étude des dislocations par exemple). Quelques résultats préliminaires sont présentés ci-dessous.

Cette caractérisation a montré l'absence de parois selon les plans  $\{hh0\}$ , caractéristiques des domaines  $90^\circ a/a$ , ainsi que les parois dont les traces sont parallèles à  $\{h00\}$ , caractéristiques des domaines  $90^\circ a/c$  dans les phases ferroélectriques quadratiques, qui ont été observées par ailleurs par MET dans des cristaux de KTN [120-122].

Sur le champ clair de la [figure III-6a](#), une cristallite noté "a" est en contraste pour  $g = 020$ , ainsi que pour  $g = \bar{2}00$ , ([figure III-6c](#)), mais pas pour  $g = 0\bar{2}0$  ([figure III-6e](#)). L'absence de contraste pour la réflexion (hkl) par rapport à la réflexion (-h-k-l) est caractéristique d'une violation de la loi de Friedel couramment observée pour des cristaux non-centrosymétriques avec leur vecteur de polarisation aligné dans le plan d'observation [123]. Ce grain serait donc typiquement constitué d'un seul domaine  $a$ , avec son vecteur de polarisation selon  $\langle 010 \rangle$ . Le grain marqué "b" est en contraste pour  $g = \bar{2}00$  ([figure III-6c](#)), mais pas pour  $020$  ([figure III-6a](#)), ni  $0\bar{2}0$  ([figure III-6e](#)), ni  $200$  (l'image pour cette dernière réflexion n'est pas sur la figure III-6). Il s'agit donc là-aussi d'un domaine  $a$ , mais avec le vecteur de polarisation aligné selon  $\langle 100 \rangle$ .

La paroi marquée p est visible pour  $g = 020$ ,  $\bar{2}00$ , mais est éteinte pour  $g = 0\bar{2}0$  et  $g = \bar{2}\bar{2}0$ . Elle sépare un domaine  $a$  (grain supérieur) d'un autre domaine  $a$  (grain inférieur) tourné de  $90^\circ$  par rapport au précédent). Il s'agirait donc d'une paroi  $a/a$  qui n'est pas plane. La paroi marquée "m" est visible pour les réflexions  $g = \bar{2}00$  et  $g = \bar{3}00$ , mais éteinte pour  $g = 200, 300, 020, 0\bar{2}0$ . Ce phénomène est caractéristique d'une paroi séparant deux domaines à  $180^\circ$  (il s'agit à nouveau d'une violation de la loi de Friedel) [118]. La direction de la paroi est approximativement  $\langle 100 \rangle$ . Les champs sombres obtenus avec  $g = 020, 0\bar{2}0$  et  $\bar{2}\bar{2}0$  sont caractérisés par la présence de bandes alternées sombres et claires et très incurvées. Ces bandes peuvent correspondre à des domaines à  $180^\circ a/a$  ou  $c/c$ . En effet, les parois entre ces domaines sont très ondulées [124-125], ainsi que cela a été montré par PFM [126-127]. Cependant, des caractérisations plus poussées sont nécessaires à ce stade pour interpréter plus avant ces résultats.

Ces résultats sont en accord avec la littérature, notamment une publication présentant une étude Raman sur un film de KTN (65/35) déposé sur LAO [128] où la température de transition de quadratique à cubique a été estimée à 330 K. Dans notre étude, les mesures ont été effectuées à température ambiante ce qui explique donc l'observation de grains de phase ferroélectrique avec des domaines  $a$  orientés à  $90^\circ$  les uns des autres, ainsi que des domaines  $180^\circ$ .

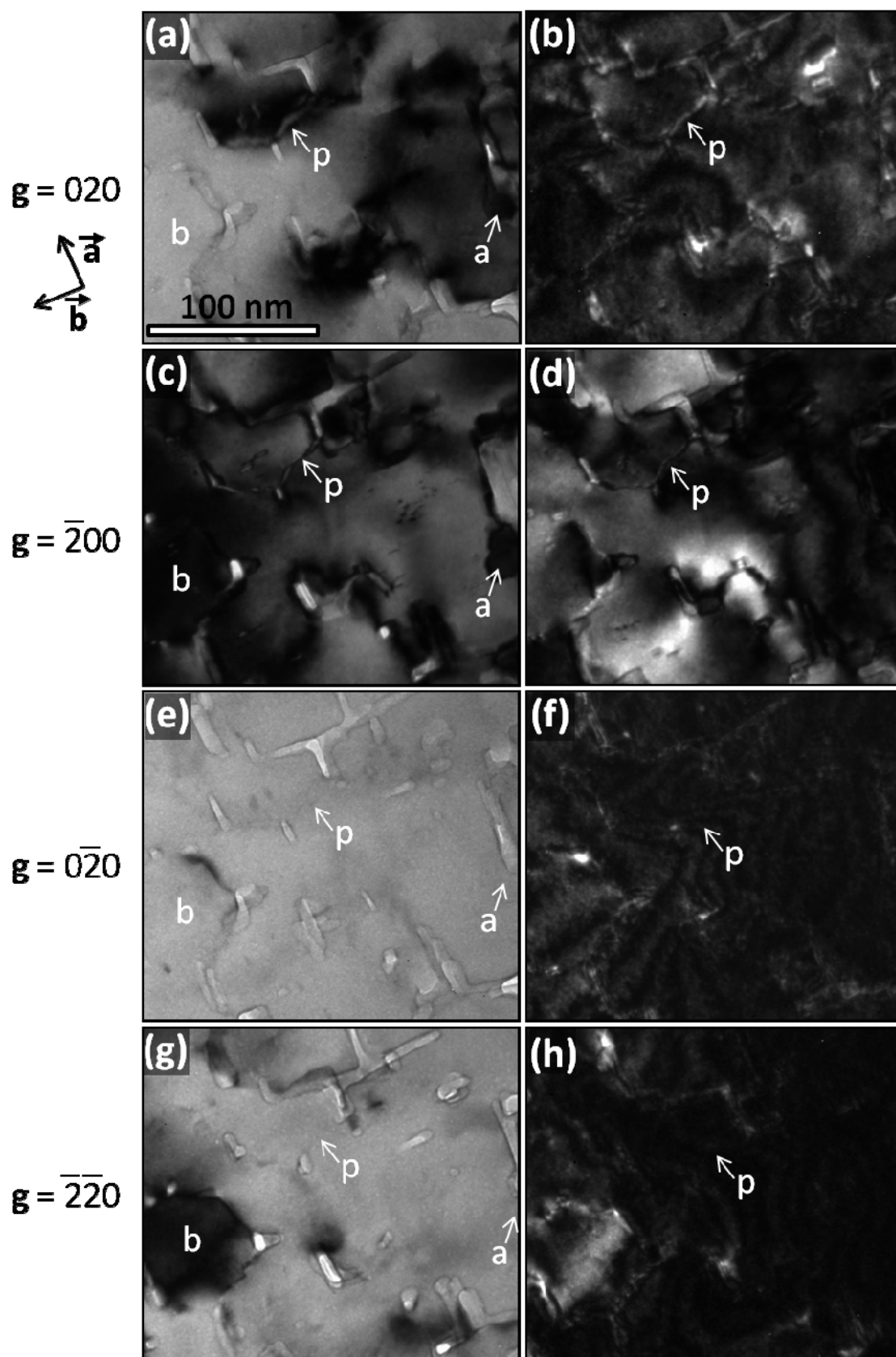


Figure III-6 : Série d'images du film KTN (65/35) sur LAO en conditions deux-ondes ;  $g = 020$  : (a) champ clair (BF), (b) champ sombre (DF) ;  $g = \bar{2}00$  : (c) BF, (d) DF ;  $g = 0\bar{2}0$  : (e) BF, (f) DF ;  $g = \bar{2}\bar{2}0$  : (g) BF, (h) DF.

### I.3 Caractérisations diélectriques

Les caractérisations diélectriques en hyperfréquences ont été menées en étroite collaboration avec différents laboratoires d'électronique : l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR), le laboratoire en Sciences et Techniques de l'Information, de la Communication et de la Connaissance (Lab-STICC) de Brest, l'Institut de recherche XLIM de Limoges et l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique et le Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation (IMEP-LAHC) de Chambéry. Ces laboratoires disposent de différentes configurations de mesures diélectriques en hyperfréquences complémentaires et travaillent dans des gammes de fréquences de mesure également différentes.

#### *I.3.a Influence de l'épaisseur sur les propriétés diélectriques des films de KTN (50/50) sur saphir R*

Afin de déterminer l'épaisseur la plus appropriée pour les dispositifs, une étude a été menée sur douze films minces de KTN (50/50) ayant des épaisseurs de 220 à 1460 nm. Les couches minces de KTN ont été déposées dans les conditions standards (*cf.* chapitre II §-I.1.d) sur le substrat de saphir R et présentent les mêmes caractéristiques (structures et microstructures) que celles présentées précédemment (*cf.* paragraphe I.1). Avec une composition de KTN (50/50), on s'attend à trouver le matériau sous sa forme ferroélectrique, pour laquelle une grande agilité est espérée, liée à une température de Curie proche de la température ambiante ( $T_C = 97^\circ\text{C}$  sur massif [129]). Les films analysés présentent une texturation suivant l'orientation (100), avec une évolution de la dispersion angulaire autour de la direction de croissance en fonction de l'épaisseur. En effet, la qualité d'orientation est constante de 250 nm à 400 nm ( $\Delta\omega \approx 1^\circ$ ), puis commence à diminuer pour une couche de 600 nm atteignant des valeurs de  $\Delta\omega \approx 7^\circ$  pour des couches d'épaisseur d'environ 1100 nm et plus (figure III-7).

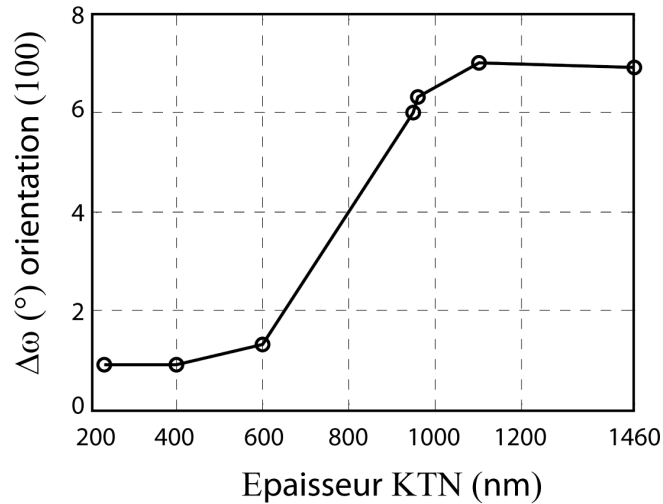


Figure III-7 : Evolution de la qualité d'orientation autour de l'axe de croissance (100) (texturation) représentée par la largeur à mi-hauteur ( $\Delta\omega$ ) en fonction de l'épaisseur du film de KTN.

Dans un premier temps, les mesures diélectriques sont effectuées sur trois lignes de transmission de différentes longueurs (3, 5, 8 mm). Dans un second temps, elles sont réalisées sur un résonateur à stub quart d'onde pouvant être assimilé à un filtre de bande avec une fréquence de résonance dépendante de la permittivité du film (principes de mesure et d'analyses expliqués en [annexe II](#)). L'exploitation des données mesurées sur les lignes de transmission permet de remonter à la valeur de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et des pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) de la couche mince.

Les [figures III-8a](#) et [III-8b](#) représentent la permittivité relative de la couche ainsi que ses pertes diélectriques en fonction de l'épaisseur du film à champ nul et à 26 kV/cm (à une fréquence de travail de 10 GHz). Les films de KTN (50/50) ont une permittivité qui augmente de 580 et 880 à champ nul lorsque l'épaisseur du film croît de 200 nm à 600 nm. Des évolutions semblables ont été observées sur d'autres ferroélectriques tels que  $\text{BaSn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$  [130] et  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$  [131]. Une explication plausible à l'augmentation de la permittivité lorsque l'épaisseur augmente peut être une contribution plus importante du matériau intrinsèquement liée à une quantité de matière plus importante (effet de concentration du champ électromagnétique dans le ferroélectrique). La modification globale des propriétés du film peut être engendrée, également, par la présence possible d'une couche d'interface (substrat/film). En effet, celle-ci possède alors des propriétés diélectriques différentes, dont la contribution diminue lorsque l'épaisseur totale augmente [2]. Les pertes diélectriques du film

ne présentent pas de variation significative en fonction de l'épaisseur, avec des valeurs de  $\tan\delta$  environ égales à 0,3 (0 kV/cm).

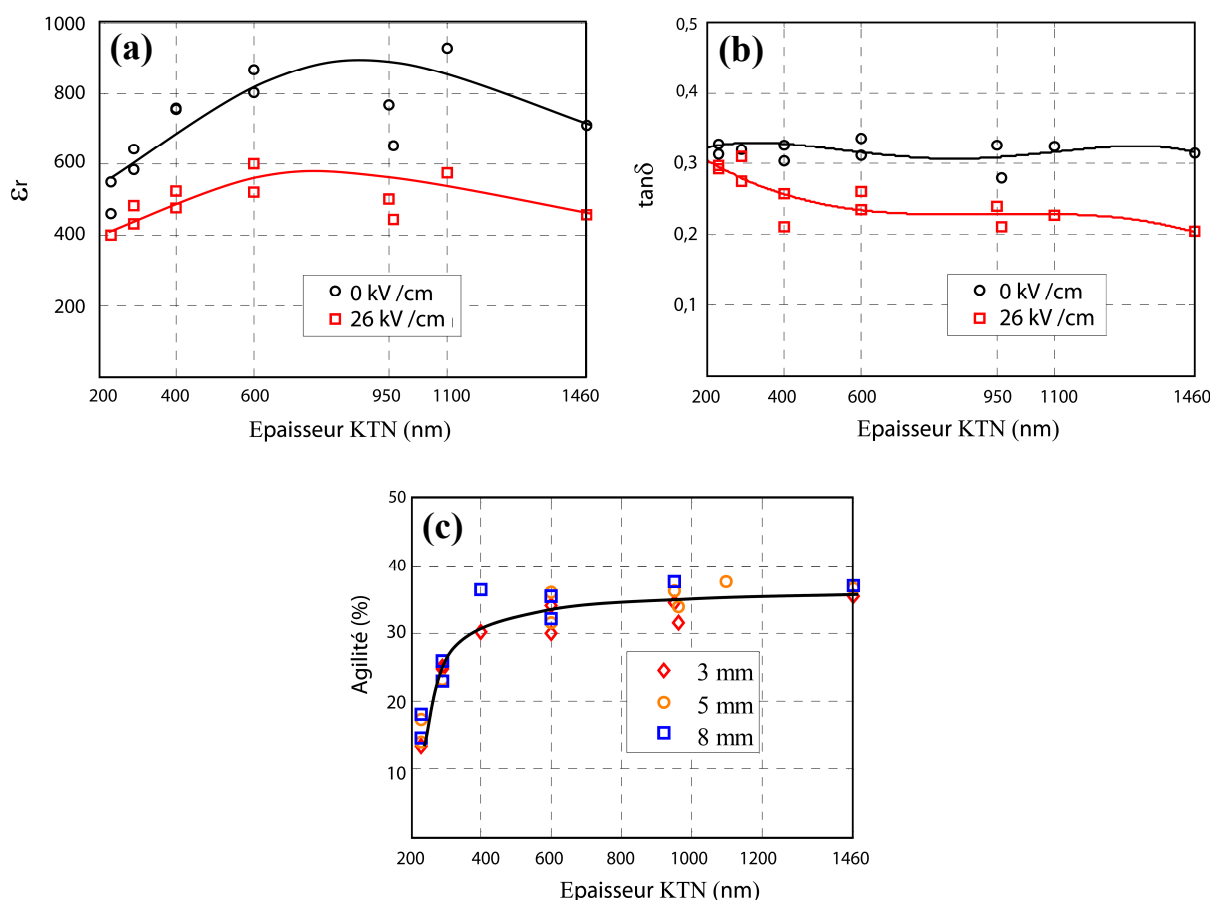


Figure III-8 : Propriétés diélectriques en fonction de l'épaisseur des films de KTN : (a) permittivité relative ( $\epsilon_r$ ), (b) pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ), et (c) agilité.

Lors de l'application d'un champ électrique *bias* de 26 kV/cm sur les lignes de transmission, la permittivité du matériau varie pour présenter des agilités allant de 12 à 37 % (figure III-8c). Les mesures sur les trois lignes de transmission placées à des positions différentes sur la surface du film ont mis en évidence une homogénéité des propriétés physiques avec des résultats similaires. L'augmentation de l'agilité de 200 nm à 600 nm est liée à un meilleur couplage du champ électrique avec le film de KTN mais aussi à la qualité de croissance des films (figure III-7). Pour des épaisseurs de film supérieures à 600 nm et jusque 1460 nm, l'agilité du film semble atteindre une valeur limite de 37 % (à 26 kV/cm). Cette saturation des propriétés physiques peut être liée à la diminution de la qualité de la texturation du film qui débute également à partir de 600 nm.

Les mesures effectuées sur le résonateur à stub permettent de remonter à l'agilité en fréquence du film, lors de l'application d'un champ électrique. Celle-ci, représentant la variation relative de la fréquence de résonance ( $F_r$ ), est déterminée à partir de l'évolution du coefficient de transmission  $S_{21}$  (détail en [annexe II](#)). Comme pour le cas des lignes de transmission, l'agilité augmente fortement lorsque l'épaisseur du film augmente de 200 nm (8 %) à 600 nm (45 %) jusqu'à atteindre une valeur limite de l'agilité de 54 % (80 kV/cm) pour un film de 1100 nm ([figure III-9](#)). Cette valeur d'agilité élevée est obtenue à partir d'un champ électrique modéré (80 kV/cm), comparativement à d'autres études menées sur des ferroélectriques différents. Par exemple, avec un champ de 80 kV/cm et pour un signal utilisant la même bande de fréquences, un filtre à éléments localisés déposé sur un film de BST(400 nm) présente une agilité de 30 % [132].

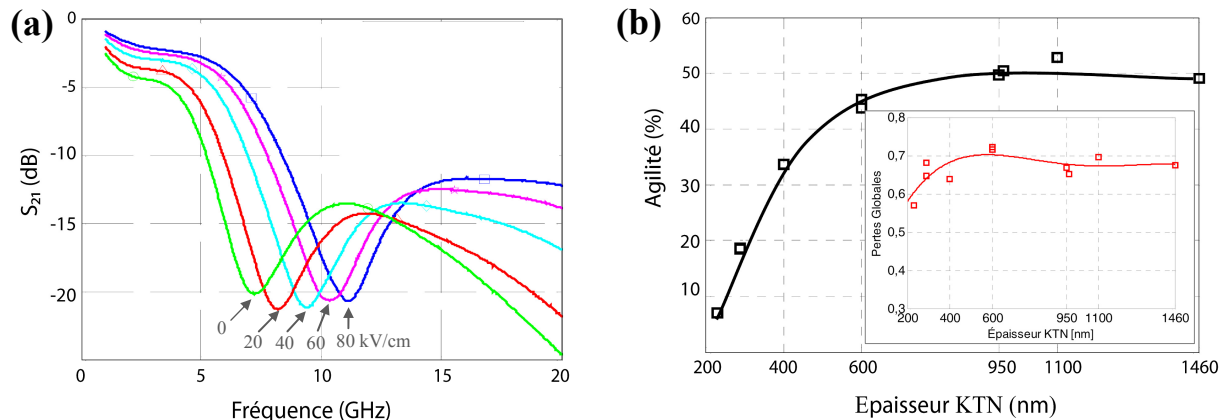


Figure III-9 : (a) Coefficient de transmission d'un résonateur à stub correspondant à une couche de KTN (50/50) de 1100 nm en fonction du champ électrique appliqué. (b) agilité des résonateurs en fonction de l'épaisseur des films de KTN avec en encart les pertes diélectriques associées (à 70-80 kV/cm).

Contrairement aux lignes de transmission, les pertes globales du stub définies par le bilan de puissance entre le signal transmis et réfléchi, évoluent lorsque l'épaisseur augmente. Les pertes globales augmentent de 0,58 à 200 nm à environ 0,7 à 600 nm et restent quasi constantes pour des épaisseurs supérieures. En conséquence, afin de pouvoir comparer les propriétés diélectriques des dispositifs constitués de films de KTN de différentes épaisseurs, le rapport agilité/pertes (aussi appelé facteur de mérite (FoM)) est calculé. En effet, l'augmentation des pertes globales est plus importante que celle de l'agilité en fonction de l'épaisseur et conduit à un facteur de mérite de l'ordre de 77 au maximum pour une couche de

1100 nm (figure III-10). Un compromis agilité/pertes est obtenu sur le stub pour un film de KTN (50/50) de 1100 nm, en conservant néanmoins des pertes globales relativement élevées d'environ 0,7.

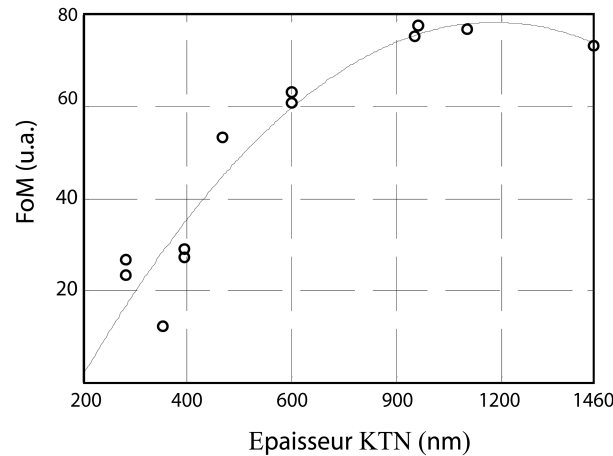


Figure III-10 : Facteur de mérite (FoM) des résonateurs à stub en fonction de l'épaisseur du film de KTN (à 70-80 kV/cm).

### I.3.b Propriétés diélectriques de films minces à différentes fréquences : KTN (65/35) sur MgO(100)

Les mesures diélectriques en hyperfréquences sont délicates à réaliser. Elles sont mises en œuvre dans des configurations très différentes. Nous avons participé à une campagne d'intercomparaisons menée entre plusieurs laboratoires sur un même échantillon. Les différentes mesures ont été effectuées en "aveugle" et les résultats ont été présentés par P. Queffelec lors des JCMM 2012 à Chambéry [133]. Les laboratoires d'électronique concernés par cette campagne sont le Lab-STICC, L'XLIM et IMEP-LAHC.

Différentes méthodes de mesures diélectriques en hyperfréquences ont été mises en œuvre sur une couche mince de KTN (65/35), déposée dans les conditions standards sur un substrat de MgO (100) (caractéristiques structurales et microstructurales présentées dans le [paragraphe I-1](#) de ce chapitre). Les caractérisations diélectriques peuvent être classées suivant le domaine de fréquences de mesure. En effet, dans cette étude, des méthodes dites "large-bande" et "mono-fréquence" ont été mises en œuvre.

Les mesures des propriétés diélectriques par la méthode de la cavité résonnante, permettent de remonter à la permittivité et aux pertes diélectriques, en évaluant la perturbation de la fréquence de résonance de la cavité, avant et après insertion d'un échantillon à l'intérieur



de celle-ci. Il s'agit de mesurer la fréquence de résonance et le facteur de qualité : (1) sans échantillon, (2) avec le substrat nu et (3) avec l'échantillon film/substrat, et de retrouver par une méthode de simulation les caractéristiques diélectriques du film.

Des mesures ont été effectuées sur deux cavités différentes avec des fréquences de résonance autour de 6,3 GHz (faibles perturbation, Lab-STICC) et de 12 GHz (V. Madrangeas / XLIM). La permittivité déduite de ces mesures est de 312 (6,3 GHz) et 352 (12 GHz) avec des pertes diélectriques évaluées à  $8.10^{-2}$  (6,3 GHz) et  $1,12.10^{-1}$  (12 GHz).

La troisième méthode est basée sur la mesure des paramètres de répartition d'un guide d'onde rectangulaire contenant la couche mince de KTN sur le substrat de MgO (P. Quéffelec et V. Laur / Lab-STICC). Ce type de caractérisation permet de remonter aux propriétés diélectriques ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) du matériau dans une bande de fréquence comprise entre 8 et 12 GHz.

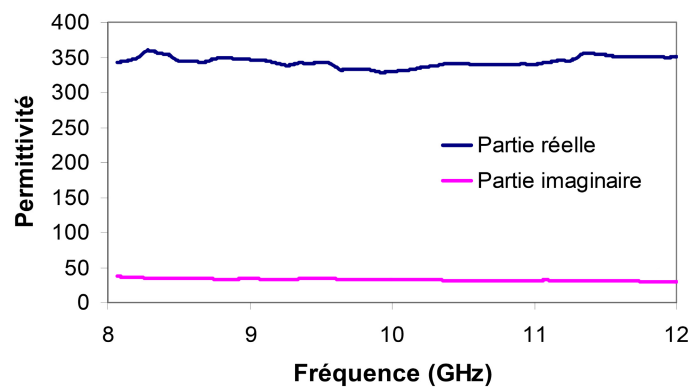


Figure III-11 : Propriétés diélectriques d'un film de KTN (65/35) / MgO(100) : parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du film (P. Quéffelec, V. Laur / Lab-STICC).

La figure III-11 présente les valeurs des parties réelle et imaginaire de la permittivité de 8 à 12 GHz, obtenues sur une couche de KTN (65/35) déposée sur MgO. Les propriétés diélectriques sont constantes dans cette gamme de fréquences avec une valeur de la permittivité réelle de 343 et de 32,6 pour la partie imaginaire.

La dernière caractérisation diélectrique est une caractérisation sur dispositif avec un dépôt d'électrode, reproduisant à la surface de la couche des lignes de transmission et des capacités interdigitées (G. Houzet, B. Flechet / l'IMEP-LAHC). La mesure a été effectuée dans une gamme de fréquences allant de 40 MHz à 67 GHz avec et sans l'application d'un champ électrique (40 kV/cm).

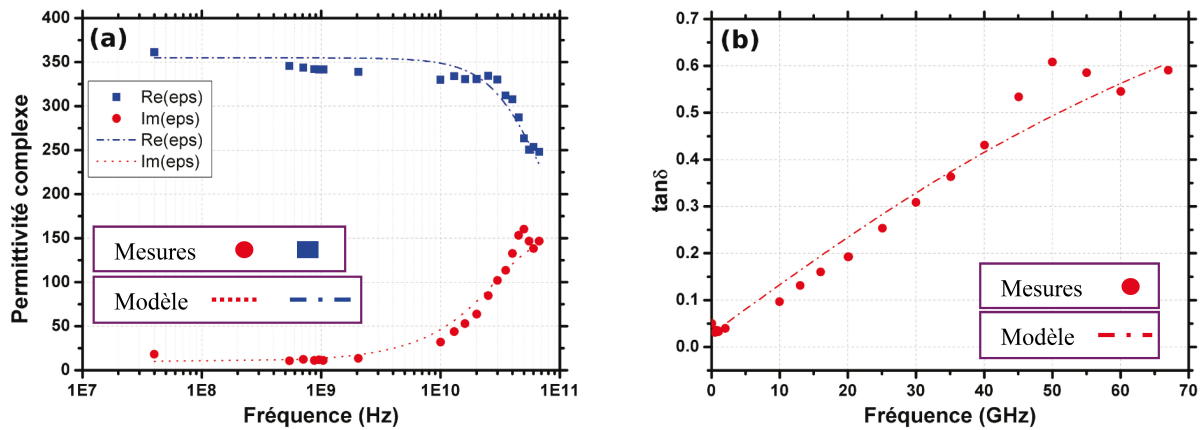


Figure III-12 : (a) Permittivité complexe (parties réelle et imaginaire) mesurée (points) et modélisée (lignes), ainsi que les pertes diélectriques en fonction de la fréquence de mesure d'une couche de KTN déposée sur MgO(100) (G. Houzet / IMEP-LAHC).

Suite à l'extraction et au traitement des données (cf. [annexe III](#)), la permittivité complexe et les pertes diélectriques du matériau ont été déterminées entre 40 MHz et 67 GHz (figure III-12). La couche mince présente une permittivité de l'ordre de 350 jusqu'à 30 GHz avant de diminuer jusqu'à des valeurs de 250 à 67 GHz. Les pertes diélectriques de la couche augmentent linéairement de 0,05 à 0,6 lorsque la fréquence augmente de 40 MHz à 67 GHz. La permittivité évolue légèrement contrairement aux pertes diélectriques qui deviennent conséquentes lorsque les fréquences sont supérieures à 20 GHz avec des valeurs de  $\tan\delta$  supérieures à 0,2. Une étude des propriétés diélectriques de 1 à 40 GHz menée sur des films de BST déposés sur substrat de saphir C montre un comportement similaire [134]. Lors de l'augmentation de la fréquence de 1 à 40 GHz, les films de BST subissent une légère diminution de leur permittivité relative de 330 à 287, accompagnée d'une légère augmentation des pertes diélectriques de 0,05 à 0,17.

Les propriétés diélectriques des films de KTN (65/35) semblent être intéressantes pour des fréquences inférieures ou égales à 20 GHz où la permittivité du film reste relativement élevée (350) avec des pertes diélectriques inférieures à 0,2 sur les capacités interdigitées.

La [figure III-13](#) montre un exemple de l'accordabilité de la couche mince de KTN mesurée sur une capacité interdigitée à 30 GHz sous l'application d'un champ électrique de 400 kV/cm. La couche mince de KTN (65/35) présente une agilité de 60 % à 30 GHz. A titre indicatif, l'agilité mesurée sur les films de BST est de 41 % à 40 GHz sur ce même type de dispositif, pour un champ électrique de 300 kV/cm [134].

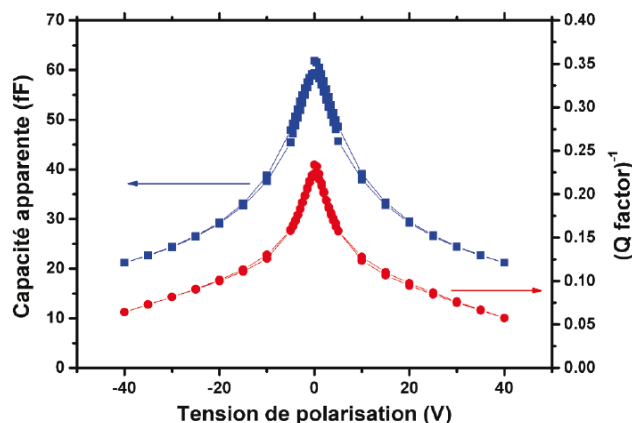


Figure III-13 : Capacité et inverse du facteur de qualité ( $\approx \tan\delta$ ) en fonction du champ électrique appliqué sur une couche mince de KTN (65/35) / MgO ; mesures effectuées à 30 GHz sur une capacité interdigitée (espace inter-doigt de 1  $\mu\text{m}$ ) sous un champ maximum de 400 kV/cm (G. Houzet / IMEP-LAHC).

Les mesures diélectriques effectuées par différentes méthodes non destructives telles que les mesures en cavité ou en guide rectangulaire, ou celles nécessitant le dépôt d'électrode ont montré une bonne concordance des résultats obtenus (tableau III-1).

Méthode	Type	Fréquence de travail (GHz)	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
Cavité (faibles perturbations)	Mono-fréquence	6,73	312	0,08
Système résonant (cavité + résonateur diélectrique)	Mono-fréquence	12	343	0,112
Guide rectangulaire	Large-bande	8 à 12	343	0,095
Ligne de transmission	Large-bande	0,04 à 67	341 (1 GHz) 248 (67 GHz)	0,033 (1 GHz) 0,59 (67 GHz)

Tableau III-1 : Récapitulatif des résultats obtenus à différentes fréquences et avec différentes méthodes de mesures sur un film de KTN (65/35) déposé sur MgO(100).

KTN(65/35), déposé sur un substrat de MgO, présente une permittivité comprise entre 312 et 343 suivant la fréquence de mesure avec des pertes diélectriques évaluées à environ 0,1. Les pertes faibles, observées sur le substrat de MgO, sont associées à la diffusion du magnésium dans la couche et donc à un effet de dopage [67]. Les pertes diélectriques des couches minces de KTN sur d'autres substrats sont typiquement de l'ordre de 0,2-0,3. En

comparaison avec les études faites sur le matériau le plus étudié dans la littérature (BST) (tableau I-6), les films de KTN déposés sur MgO présentent des pertes diélectriques légèrement supérieures (0,1). Cependant, ces films présentent également une permittivité et une agilité (à champ équivalent) supérieures à celles des films de BST.

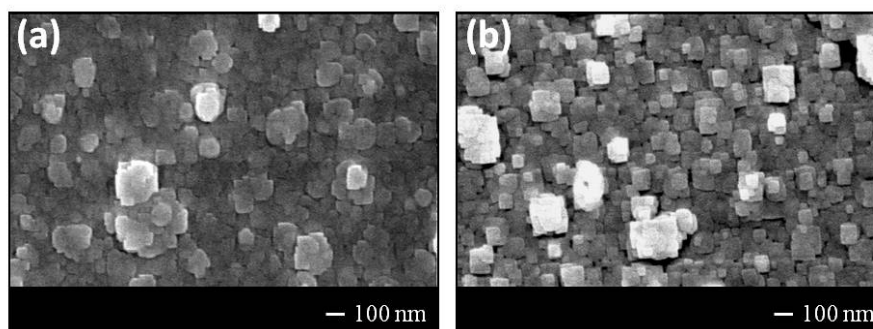
## **II. Etude de films minces KTN dopés avec MgO :** **localisation et impact du dopage**

Des études menées au laboratoire pendant la thèse de Q. Simon, sur des films minces de KTN dopés avec du MgO, ont montré que ce dopant diminuait fortement les pertes diélectriques. Les mécanismes liés à cette diminution de pertes n'ont pas été totalement élucidés et peuvent être issus de différents effets du dopant : (1) l'ajout d'une phase diélectrique à faibles pertes pouvant se situer entre les grains de KTN et ainsi diminuer les pertes globales ; (2) la modification de la microstructure diminuant les pertes aux joints de grains ; et/ou (3) l'insertion du magnésium dans la structure de KTN pouvant modifier les propriétés physiques du matériau telle que la valeur de  $T_C$  et/ou le nombre de porteurs de charge.

Cette étude sur le dopage par MgO a pour but d'apporter des éléments de réponse pour la compréhension des mécanismes et en particulier sur la localisation du MgO (ou Mg).

### **II.1 Caractérisations structurales des films déposés sur** **$\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$**

Des couches minces de KTN (65/35) non-dopé et dopé avec 3 % de MgO ont été déposées dans les conditions standards (*cf.* chapitre II §-I.1.d) à partir d'une cible de KTN enrichie en MgO à 3 %<sub>mol</sub>, pour les films dopés.



*Figure III-14 : Micrographies MEB de la surface de couches minces de KTN (65/35) déposées sur LAO (a) dopée avec 3 % de MgO et (b) non-dopée.*

La microstructure des couches minces est très particulière avec une nette différence entre les films non-dopé et dopé (figure III-14). En effet, alors que la forme et la taille des grains sont proches, le film dopé apparaît plus dense avec des grains moins anguleux. Ce phénomène est régulièrement observé lors du dopage de matériaux avec une légère modification de la microstructure [74, 78, 135].

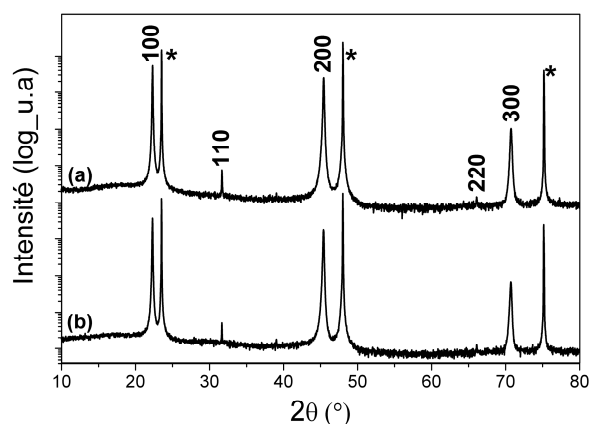


Figure III-15 : DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films minces de (a) KTN (65/35) dopé avec 3% de MgO et (b) KTN (65/35) non-dopé déposés sur LAO (100)<sub>PC</sub>. Les pics indexés correspondent à la phase KTN et ceux marqués (\*) correspondent au substrat.

Les deux films minces présentent des caractéristiques structurales identiques, avec une forte orientation préférentielle suivant la direction (100) (figure III-15). Les paramètres de maille mesurés selon la direction de croissance, à partir de la réflexion (100) de KTN sont de 3,994(3) Å et 3,996(3) Å pour le film de KTN non-dopé et celui de KTN dopé à 3 % de MgO, respectivement. En conséquence, il est difficile de tirer des conclusions sur cette légère différence de paramètre de maille dans la direction de croissance [001]. En effet, les films présentent une épitaxie sur LAO, avec une possibilité de déformation de maille dans le plan, due au désaccord de maille entre les réseaux de KTN et LAO. De plus, aucune trace de MgO n'est détectée, à la sensibilité près de la diffraction des rayons X, tenant compte du faible pourcentage de MgO introduit dans le matériau KTN, et ne permet donc pas de localiser avec certitude la position du magnésium (ou MgO) dans la couche.

Des cartographies de l'espace réciproque en mode asymétrique des couches ont été effectuées afin de déterminer les paramètres de maille dans le plan. Ces cartographies ont été réalisées et interprétées par I. Cañero Infante du Laboratoire de Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (École Centrale Paris).

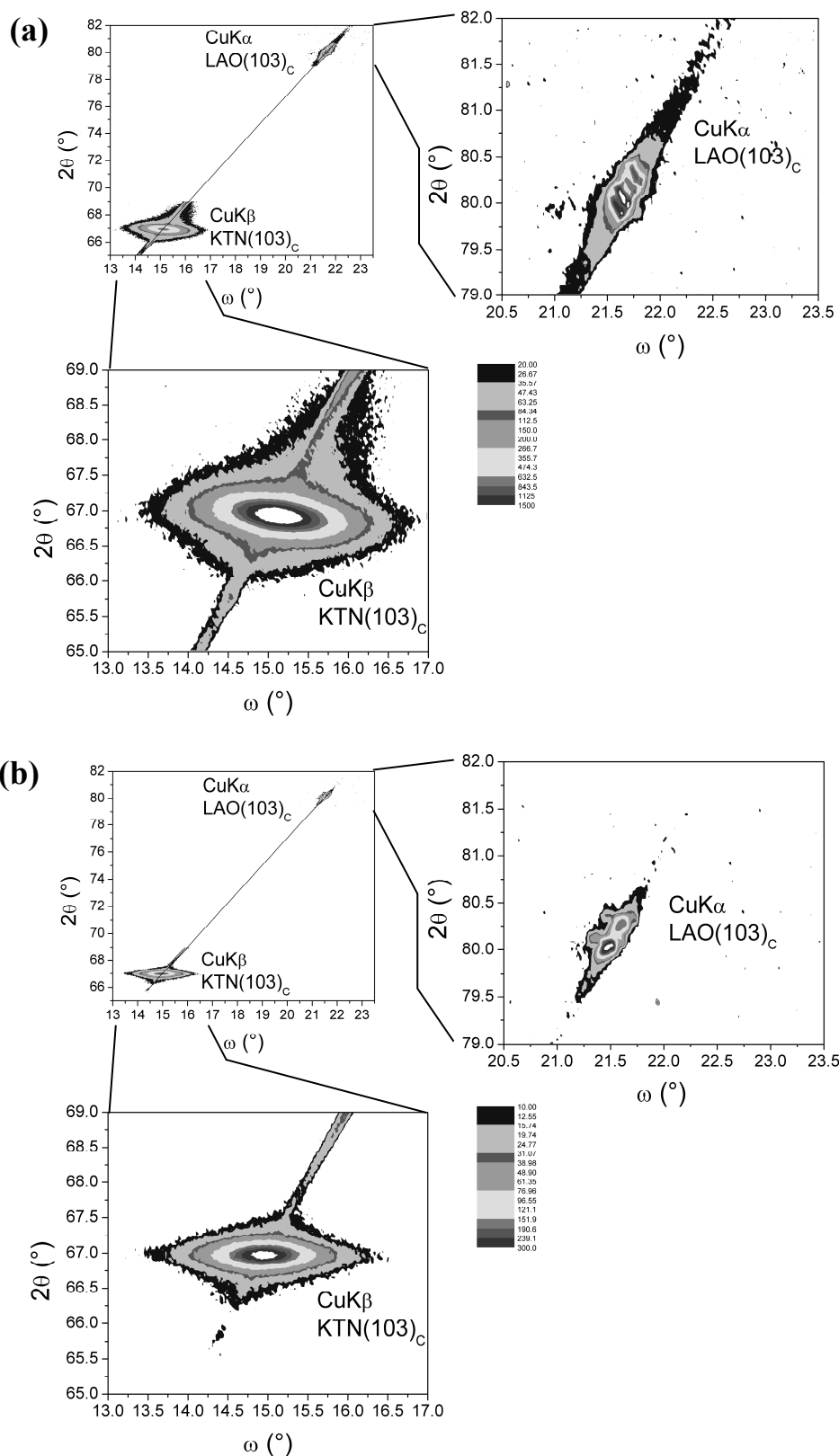


Figure III-16 : Cartographies du réseau réciproque, à  $\phi = 0^\circ$ , des réflexions 103 de LAO et de la couche mince de KTN (65/35) (a) dopé avec 3 % de MgO et (b) non dopé. Les cartographies mesurées à un  $\phi = 90^\circ$ ,  $180^\circ$  et  $270^\circ$  sont semblables à celles observées ici.

La cartographie de l'espace réciproque consiste, pour une famille de plans, à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité au sein du nœud du réseau réciproque associé à cette famille de plans. La distribution d'intensité correspondant à la trace du nœud sur la sphère d'Ewald a été enregistrée lors d'un balayage en  $\omega$  et  $2\theta$ . La mesure en mode asymétrique, qui consiste à aller chercher des plans inclinés de la maille, donne accès à de nombreuses informations : paramètres de maille et distribution unidimensionnelle permettant également d'évaluer la qualité d'ordre cristallographique (texturation/épitaxie) de la couche.

La présence de la tache de diffraction de la réflexion 103 de KTN, pour les deux films, montrent bien une croissance épitaxiale du film ([figure III-16](#)). La diminution de la largeur de la tache en  $\omega$  montre une amélioration de l'ordre cristallographique dans le plan entre le film non-dopé et dopé.

Les cartographies ont été collectées à  $\varphi = 0^\circ/180^\circ$  et à  $\varphi = 90^\circ/270^\circ$ , permettant ainsi de remonter jusqu'au paramètre de maille dans le plan suivant les deux directions [100] et [010]. Le [tableau III-2](#) rassemble les valeurs des paramètres de maille selon la direction de croissance et dans le plan pour les deux films minces étudiés.

Film mince de KTN	Paramètre de mailles suivant la direction (en Å)				
	[001] (c)	[100] (a)	c/a	[010] (b)	c/b
Dopé avec 3 % de MgO	3,996(3)	4,008(9)	0,997	3,991(9)	1,001
Non-dopé	3,994(3)	3,983(9)	1,002	3,986(9)	1,002

*Tableau III-2 : Paramètres de maille hors du plan et dans le plan, déduits de la mesure en mode  $\theta$ - $2\theta$  et de la cartographie de l'espace réciproque de couches de KTN (65/35) non-dopé et dopé avec 3 % MgO).*

Le matériau KTN (65/35) déposé sur LAO, annoncé cubique à l'état massif, possède une maille *a priori* cubique, à l'incertitude près des mesures de DRX avec un rapport c/a très proche de 1 à la température ambiante. Les paramètres de maille dans le plan des films sont



toutefois différents avec et sans dopage. En effet, les paramètres du film non-dopé sont inférieurs à ceux du film avec dopage. Cette légère différence de paramètres de maille explique, en partie, l'amélioration de la qualité d'ordre cristallographique dans le plan pour les films non-dopés avec un désaccord de maille plus faible avec le substrat ( $a = 3,79 \text{ \AA}$ ).

Afin d'essayer d'apporter des éléments de réponse à la localisation du magnésium dans la couche, nous avons comparé l'évolution, en fonction du taux de dopage, du volume expérimental de la maille avec les volumes calculés dans l'hypothèse où le magnésium s'insérerait dans les sites A ou B de la maille cubique. Les paramètres de maille, pour chaque composition, sont calculés en utilisant le modèle de sphères tangentes dans une pérovskite cubique (figure III-17).

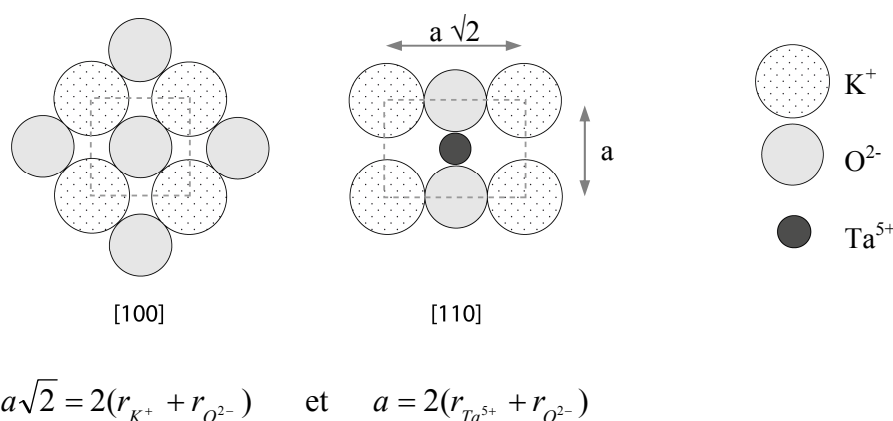


Figure III-17 : Projection des positions ioniques dans  $KTaO_3$  suivant les directions  $[100]$  et  $[110]$ , avec les formules reliant le paramètre de maille au rayon ionique des éléments.

D'après Shanon *et al.* [136], le rayon ionique de l'oxygène est égal à  $1,35 \text{ \AA}$  (coordinance 2) [136], le rayon ionique du tantale et du niobium est égal à  $0,64 \text{ \AA}$  (coordinance 6) [136], celui du potassium est de  $1,64 \text{ \AA}$  (coordinance 12). Cependant à partir de ces rayons, le paramètre de maille calculé pour  $KTaO_3$ , par exemple, égal à  $4,22 \text{ \AA}$ , ne correspond pas à celui trouvé dans la littérature égal à  $3,9885 \text{ \AA}$  [137]. En effet, une étude publiée en 2001 [137] a montré que pour  $KTaO_3$ , le rayon du potassium est inférieur à celui annoncé par Shanon *et al.* [136] (contraction de la liaison  $(O^{2-}-K^+-O^{2-})$ ). Afin de se rapprocher au plus près des résultats expérimentaux, nous avons choisi d'utiliser le paramètre de maille cubique de  $KTaO_3$  ( $3,9885 \text{ \AA}$ ) [137] et les formules de la figure III-17 conduisant à  $r_{K^+} = 1,47 \text{ \AA}$ .

Il existe deux possibilités de positionner le magnésium dans la structure de KTN : soit dans le site B à la place du tantale ou du niobium, soit dans le site A à la place du potassium. Lorsque le magnésium se positionne dans le site B de la pérovskite, il se retrouve dans une coordination de 6 avec un rayon ionique de 0,73 Å [136].

Dans la seconde hypothèse où le magnésium est sur le site A (de coordination 12), il est probable que le  $Mg^{2+}$  se positionne dans une des six positions non-centrosymétriques du site de coordination 12 pour se retrouver effectivement en coordination 8, en raison de sa petite taille (figure III-18). Ce phénomène a déjà été observé lors du dopage de  $KTaO_3$  par du lithium [138-139]. Nous resterons toutefois dans l'hypothèse de la position unique de  $Mg^{2+}$  (coordination 12) par mesure de simplification. Le rayon ionique théorique de  $Mg^{2+}$  "en coordination 12" est extrapolé à 1,06 Å, à partir de la valeur en coordination 8 (0,89 Å). Cette extrapolation est faite en supposant que le rayon évolue de façon quasi-linéaire en fonction de la coordination, comme pour l'alcalino-terreux voisin dans le tableau périodique ( $Ca^{2+}$ ) (coordination 8 : 1,12 Å ; coordination 12 : 1,34 Å) [136].

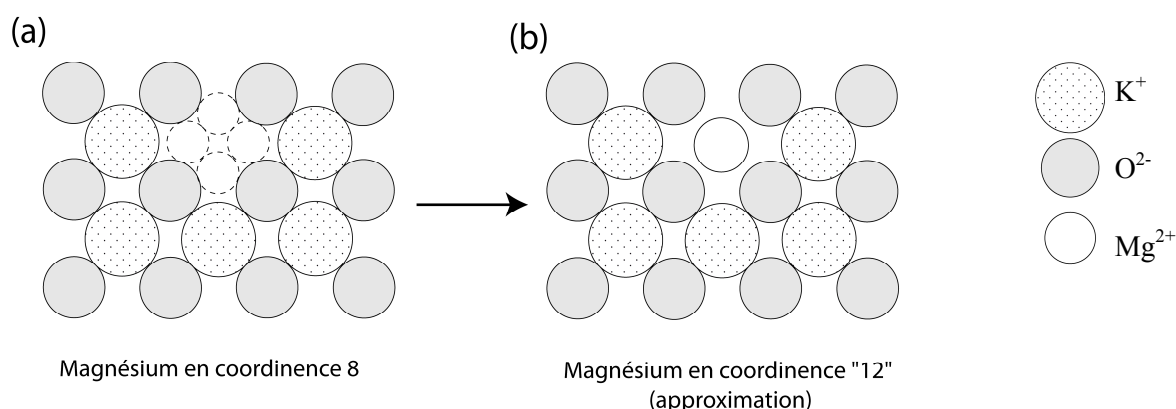


Figure III-18 : Projection des positions ioniques dans KTN sur la direction [100] montrant (a) les positions non-centrosymétriques possibles pour l'ion  $Mg^{2+}$  (en coordination 8) et (b) l'approximation faite pour simplifier les calculs (en coordination "12").

L'évolution du volume de la maille peut être tracée en fonction du pourcentage de MgO introduit (Figure III-19), et comparée aux valeurs calculées dans une maille cubique de KTN d'après les formules présentées sur la figure III-17.

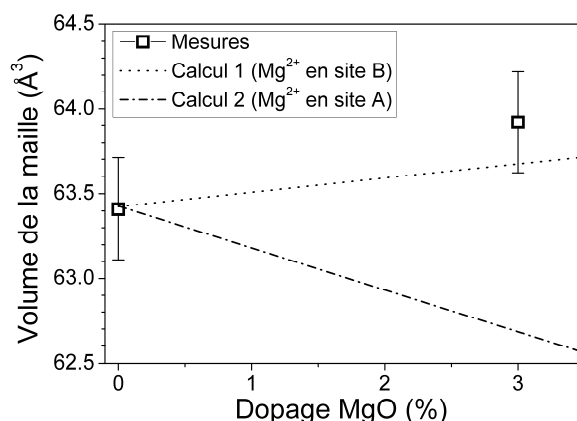


Figure III-19 : Evolution, en fonction du taux de magnésium, du volume de la maille d'après les mesures de DRX (cartographie) et à partir des calculs effectués en considérant que le magnésium est en site A ou B de la pérovskite cubique de KTN.

Le volume initial (0 % de MgO), estimé à partir des mesures en cartographie, est sensiblement identique à celui que l'on retrouve à partir du paramètre de maille publié dans l'étude de Lufaso *et al.* ( $V_{\text{maille}} = 63,45 \text{ Å}^3$ ) [137]. Suivant l'hypothèse choisie, l'évolution du volume de la maille augmente ou diminue lorsque le magnésium est dans le site B ou A, respectivement. L'insertion de  $\text{Mg}^{2+}$  dans le site B de la pérovskite est accompagnée d'une légère augmentation du volume de la maille, en raison de son rayon ionique ( $0,73 \text{ Å}$ ) supérieur à celui du  $\text{Ta}^{5+}$  ou  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0,64 \text{ Å}$ ). Inversement, l'insertion du magnésium en site A est accompagnée d'une diminution du volume de la maille (rayon ionique théorique du magnésium ( $1,10 \text{ Å}$ ) inférieur à celui du potassium ( $1,47 \text{ Å}$ )).

La légère augmentation du volume de maille, observée sur les couches minces de KTN non-dopé et après dopage, semble être équivalente à celle obtenue par les calculs dans l'hypothèse où le magnésium est dans le site B. Ceci est en faveur de l'hypothèse d'une insertion du magnésium dans le site B à la place du niobium ou du tantale. Effectivement, des études menées sur le matériau BST, très proche du matériau KTN en termes de propriétés diélectriques et structurales, ont montré un effet accepteur d'électrons du dopage [140-142]. Il est donc possible de faire une analogie entre les matériaux KTN et BST. Ainsi, le  $\text{Mg}^{2+}$  s'insérerait dans KTN, à la place du  $\text{Ta}^{5+}$  ou du  $\text{Nb}^{5+}$ , sur le site B de la pérovskite. Mais, n'oublions pas que cette insertion en site B serait accompagnée de l'apparition de lacunes d'oxygène et de déformations locales des octaèdres, ce qui pourrait changer les propriétés physiques de KTN (permittivité, pertes diélectriques et température de Curie).

Il faut toutefois rester prudents face à ces conclusions étant données les approximations faites pour les calculs et le nombre limité de mesures.

## II.2 Caractérisations diélectriques à basses fréquences

Dans la littérature, très peu d'études ont été menées sur les caractérisations diélectriques à basses fréquences des films de KTN en configuration MIM (Métal-Isolant-Métal) [53, 57]. L'une des raisons est la présence de courants de fuite qui deviennent relativement importants dès l'application d'un champ électrique entraînant le claquage des circuits.

Les dispositifs réalisés pour cette étude sont en configuration MIM (Pt/film/Pt) avec des couches mince de KTN (50/50) et KTN (65/35), avec et sans dopage MgO, déposées sur des substrats de Pt(111)/Si(100) dans les conditions habituelles.

### *II.2.a Caractérisations structurales et microstructurales*

Les couches minces présentent des caractéristiques structurales semblables comme le montrent les diagrammes de DRX rassemblés sur la figure III-20. Les films non-dopés sont constitués uniquement de la phase pérovskite avec un paramètre de maille hors plan de 3,968(4) Å et 3,985(4) Å pour KTN (50/50) et (65/35), respectivement. Les films dopés avec 3 % MgO sont constitués seulement de la phase pérovskite KTN avec un paramètre de maille de 3,969(4) Å et 3,986(4) Å pour la composition KTN (50/50) et (65/35), respectivement. Ainsi, comme pour les films de KTN non-dopés déposés sur LAO, aucun pic de diffraction de MgO n'est mis en évidence et la différence de paramètre de maille hors du plan n'est pas significative. Les films présentent des orientations privilégiées (100), (110) et (111). Le film de KTN (50/50) possède qualitativement plus de grains orientés (111) que les autres films (intensité relative de la raie (111) la plus élevée).

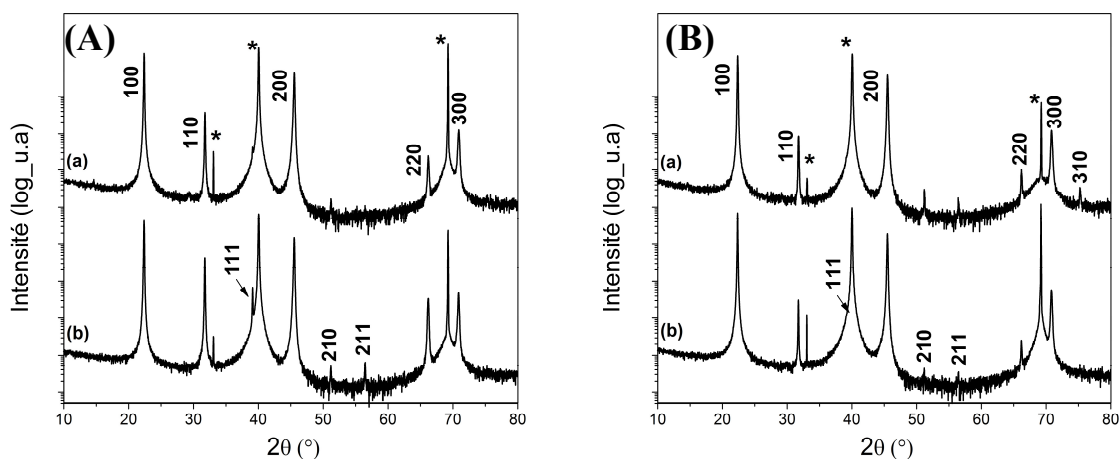


Figure III-20 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films minces de (A) KTN (50/50) et (B) KTN (65/35) déposés sur Pt(111)/Si(100) à 700°C sous une pression d'oxygène de 0,3 mbar ; (a) dopé avec 3 %<sub>mol</sub> MgO et (b) non-dopé. Les pics indexés correspondent à la phase  $K(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  ceux marqués (\*) au substrat.

La microstructure des couches est semblable à celle observée sur LAO précédemment, à l'ordre près bien sûr. Ainsi toutes les couches sont constituées de grains de forme carrée avec plusieurs orientations mais avec un aspect moins anguleux des grains pour les couches dopées (figure III-21).

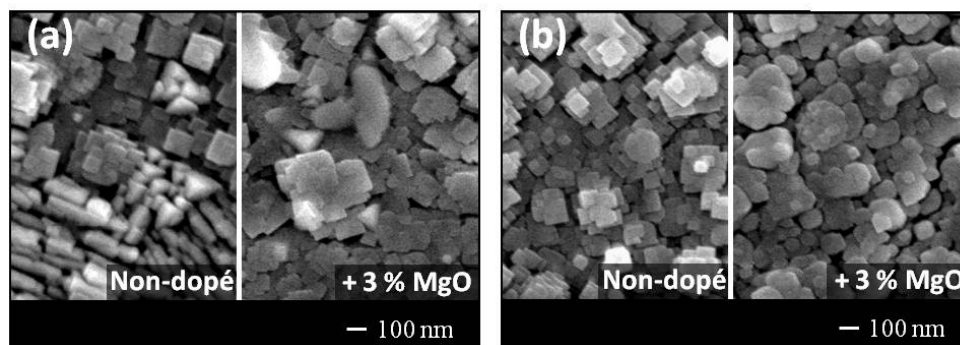


Figure III-21 : Micrographies MEB de la surface de couches minces de (a) KTN (50/50) et (b) KTN (65/35) déposées sur Pt(111)/Si(100) non-dopées (à gauche) et avec 3 % de MgO (à droite).

### II.2.b Caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques ont été effectuées à basses fréquences (100 kHz à 1 MHz) sur des capacités MIM (Pt/film/Pt/...Si(100)) avec des électrodes supérieures de 0,2 mm<sup>2</sup> (*cf.* chapitre II §-IV.2).

#### Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques à différentes fréquences de 50 K à 450 K

Dans un premier temps, des mesures de permittivité et des pertes diélectriques ont été effectuées à différentes fréquences (100 kHz à 1 MHz) de 50 à 450 K sur chaque film (figure III-22).

Les quatre films possèdent une évolution de leur permittivité caractéristique d'un matériau ferroélectrique avec un maximum de la constante diélectrique autour d'une température qui correspond à  $T_C$ . Cependant, sur chaque film, la transition de la phase ferroélectrique à paraélectrique n'est pas abrupte mais diffuse comme également observée pour d'autres études de KTN sous forme de couches minces déposées par *dip coating* sur Pt/MgO(100) [57] ou sur matériau massif (solution solide et/ou dopage) [143-144]. Dans certains cas, il est possible de distinguer deux maxima à 275 K et 370 K pour KTN (50/50) et à 250 K et 340 K pour KTN (50/50) dopé MgO.

Ces résultats sont dans les mêmes gammes que les données de la littérature [57] à la différence près qu'un seul maximum sur la courbe de  $\epsilon(T)$  est observé. Les températures de Curie mesurées sur des couches de composition KTN (50/50) et KTN (65/35) sont de 297 K et 227 K, respectivement, valeurs inférieures à celles annoncées sur matériaux massifs (KTN (50/50) :  $T_{C, \text{massif}} = 370$  K et KTN (65/35) :  $T_{C, \text{massif}} = 269$  K [5]). Cette diminution de  $T_C$  pour une mise en forme couche mince est également observée pour d'autres matériaux [145-147].

Dans notre étude, deux hypothèses peuvent être émises sur l'interprétation des courbes  $\epsilon(T)$ . Dans le cas de la composition KTN (50/50), les deux maxima peuvent être expliqués de deux manières : (1) la présence de deux transitions de phase : la transition de la variété quadratique à cubique, à des températures de 370 K (KTN (50/50)) et 340 K (MgO : KTN (50/50)) et la transition orthorhombique à quadratique à 275 K (KTN (50/50)) et 250 K (MgO : KTN (50/50)) ; (2) l'existence d'une gamme de compositions de la solution solide autour de celle visée (KTN (50/50)) avec deux compositions majoritaires ayant des températures de

Curie de 275 K et 370 K. Pour la composition KTN (65/35), sans ou avec dopage, une transition diffuse est également présente mais avec un seul maximum (à  $T_M$ ) de la permittivité à 235 K (KTN (65/35)) et 205 K (MgO : KTN (65/35)). Les couches minces seraient a priori composées de grains ayant une composition de la solution solide autour de KTN (65/35).

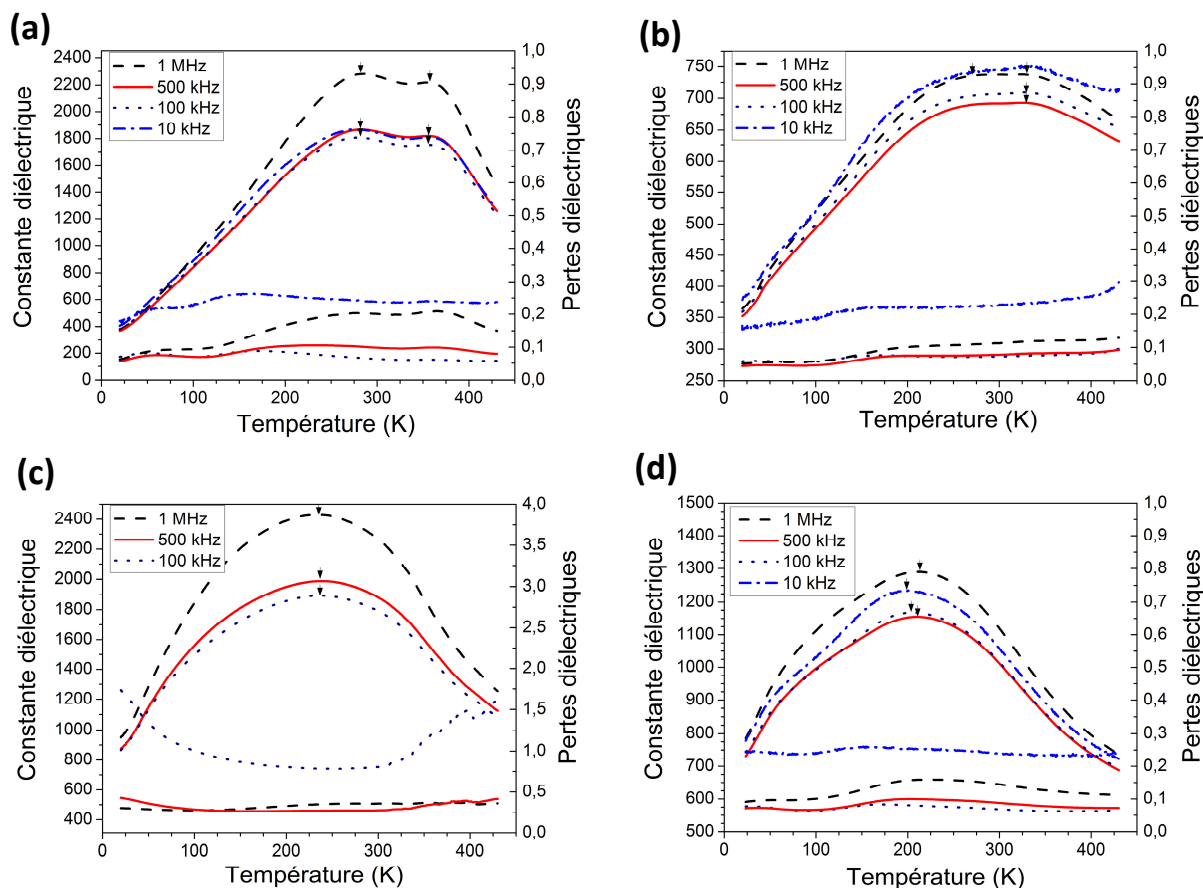


Figure III-22 : Constante diélectrique et pertes diélectriques à différentes fréquences en fonction de la température pour des couches minces de KTN(500 nm)/ Pt(111)/Si(100) : (a) KTN (50/50), (b) KTN (50/50) + 3 % MgO, (c) KTN (65/35), (d) KTN (65/35) + 3 % MgO.

La transition diffuse est parfois issue d'un comportement relaxeur du matériau qui est mis en évidence par un décalage en température des courbes de permittivité avec la fréquence. Les films de KTN non-dopés ne présenteraient donc pas de comportement relaxeur d'après les courbes de la [figure III-22](#). Cependant, on peut noter lors de la variation de fréquence de mesure, pour un film de KTN (65/35) dopé à 3 % MgO, un léger décalage du maximum de la permittivité de + 20 K ([figure III-22d](#)), lorsque la fréquence augmente de 10 kHz à 1 MHz. Ce phénomène est régulièrement observé lors du dopage de matériaux ferroélectriques où l'on introduit un désordre dans la matière [148]. Cette transition diffuse peut donc être liée à : (1)

un comportement relaxeur suggéré sur le film de KTN (65/35) dopé et possiblement présent, alors que sur les autres films, il n'a pas pu être mis en évidence ; (2) la présence de grains de compositions différentes ; (3) et/ou des températures de Curie variées induites par des degrés de tétragonalité différents associés à la diversité de tailles des grains (observée par MEB). En effet, ce dernier phénomène a déjà été observé sur des poudres (nanométriques) céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  [129] et  $\text{Pb}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{TiO}_3$  [149]. Lors de ces deux études, la combinaison de différentes techniques d'analyse (DRX, Raman et mesures diélectriques) a permis de mettre en évidence l'influence de la taille des grains sur le degré de tétragonalité et l'impact sur les propriétés diélectriques avec une transition ferroélectrique-paraélectrique diffuse.

Les valeurs de permittivité mesurées sur les films de KTN sont légèrement supérieures à celles observées dans la littérature ( $\epsilon_{r, \text{max}} \approx 1200$  entre 1 kHz et 1 MHz) [57]. Peu d'études présentent des valeurs de pertes diélectriques et d'agilité en capacité MIM pour le matériau KTN. Wang *et al.* ont mesuré, sur des films de KTN (65/35) de 800 nm déposés sur Pt(111)/Si(100), des permittivités de l'ordre de 2000 et des pertes diélectriques de l'ordre de 0,01 à 1 kHz [53]. Une autre étude, publiée en 2010, sur le composé  $\text{KNbO}_3$  déposé sur  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ , présente des films ayant des permittivités d'environ 400 et des pertes diélectriques aux alentours de 0,08 à 100 kHz [150]. Des études semblables ont été publiées sur les films de BST dopés par MgO [140-141, 151-153]. Par exemple, Cole *et al.* [140] ont montré, lors du dopage à 1 % de Mg dans BST, une diminution de la permittivité de 450 à 423 accompagnée également de réduction des pertes de 0,013 à 0,009 et de l'agilité de 28 à 23 % (200 kV/cm).

Dans notre cas, le dopage par 3 % en MgO dans KTN a pour effet de diminuer les températures de transition d'environ 30 K, sur les deux compositions, s'accompagnant d'une forte diminution de la permittivité d'environ 40 % à 60 % (à 300 K) pour KTN (65/35) et KTN (50/50), respectivement (tableau III-3). Su *et al.* [142] ont également observé un décalage vers les basses températures pour la  $T_C$  de BST lors du dopage par Mg (étude sur massif). Comme présenté précédemment, l'insertion de magnésium accompagnée de lacunes d'oxygène entraînerait des déformations locales des octaèdres. Ceci pourrait avoir une incidence sur les propriétés physiques et diélectriques (polarisation et température caractéristiques).



### Mesure de la polarisation rémanente à différentes températures

Des cycles d'hystérésis ont été effectués à différentes températures sur les 4 couches minces de KTN (50/50) et KTN (65/35) dopées et non-dopées (figure III-23). Lors de ces mesures, des différences de polarisation rémanente sont observées lors de l'application d'un champ négatif ou positif, non expliquées à ce jour. Afin de protéger l'échantillon de tout effet de claquage, la valeur de la tension maximale appliquée varie de 1 à 4 V et peut différer selon les échantillons et la température.

Aucun résultat exploitable n'a pu être obtenu à partir de la couche mince de KTN (50/50) + 3 % MgO, suite à un claquage des dispositifs lors de l'application d'un champ électrique trop important. Sur les autres couches minces, la polarisation diminue progressivement jusqu'à une valeur proche de zéro à des températures parfois supérieures aux  $T_M$  observées précédemment sur les courbes de  $\epsilon_r(T)$ .

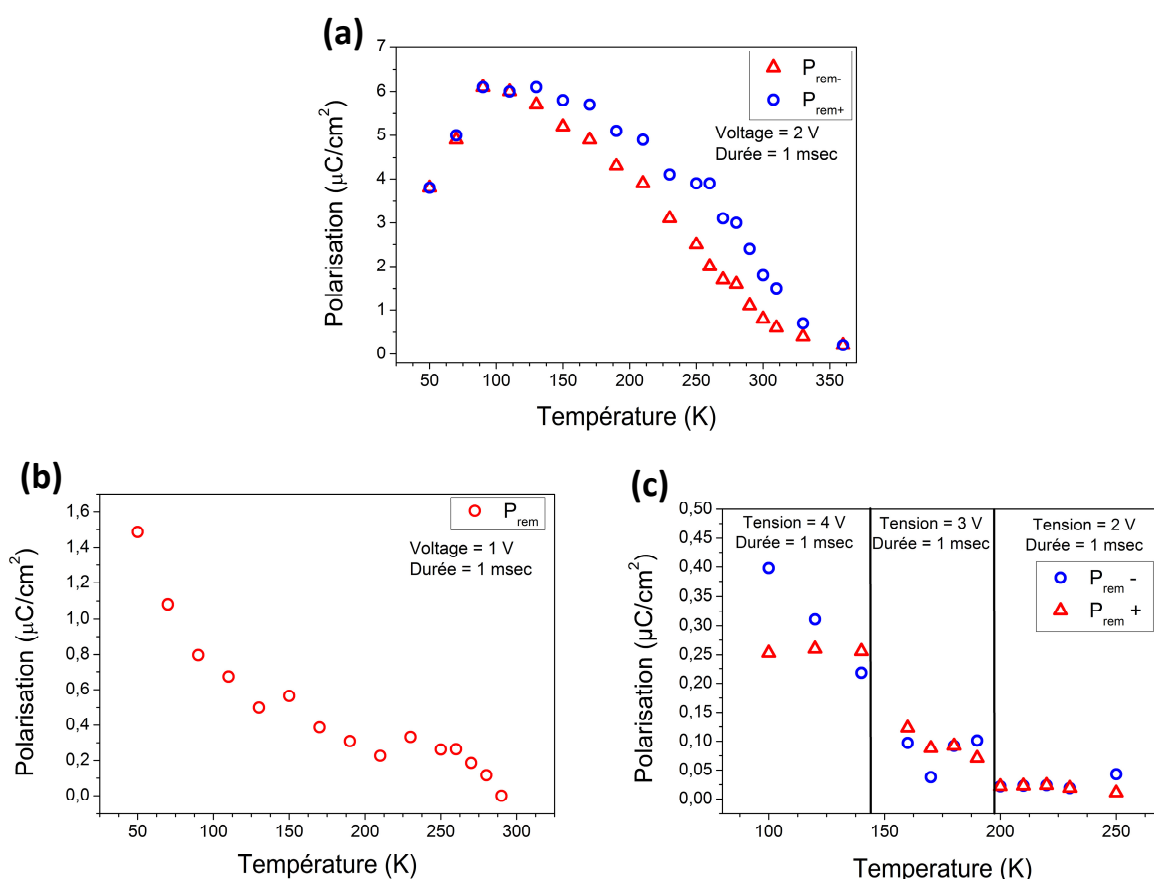


Figure III-23 : Polarisation rémanente obtenue sur un cycle d'hystérésis en fonction de la température pour des couches minces de KTN (500 nm)/ Pt(111)/Si(100) : (a) KTN (50/50), (b) KTN (65/35), (c) KTN (65/35) + 3 % MgO. ( $P_{rem-}$  et  $P_{rem+}$  correspondent à la polarisation rémanente après application d'un champ positif et négatif, respectivement).

Les valeurs de polarisation rémanente (à 100 K) mesurées sont de  $6,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (36 kV/cm),  $0,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (18 kV/cm) et de  $0,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (72 kV/cm) pour les films de KTN (50/50), KTN (65/35) et KTN (65/35) dopé MgO. Pour comparaison, des valeurs de  $3,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (KTN (50/50)) et  $2,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (KTN (65/35)), après application de champ électrique de 100 kV/cm, ont été mesurées sur des films de KTN orientés (100), de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur, déposés par *dip coating* [57].

Les films de KTN (50/50) et de KTN (65/35) dopé MgO, présentent un état paraélectrique ( $P_{\text{rem}} \approx 0 \text{ C}/\text{cm}^2$ ) qui est atteint pour des températures de 370 K et 200 K, respectivement. Ces valeurs de température de Curie sont en accord avec les températures ( $T_M$ ) du maximum de permittivité observée précédemment sur les courbes de  $\epsilon_r(T)$ . Ce n'est pas le cas pour le film de KTN (65/35) non-dopé, une polarisation rémanente étant observée jusqu'à des températures voisines de 280 K, avec toutefois des valeurs de polarisation rémanente faibles, de l'ordre de  $0,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , au-delà de 210 K. L'état parfaitement paraélectrique de cet échantillon est observé pour des températures supérieures à 280 K, alors que le maximum de la courbe  $\epsilon_r(T)$  est de 235 K. Il faut bien sûr souligner que la courbe  $\epsilon_r(T)$  est très large, ce qui conduit à une valeur imprécise de  $T_M$  sur cet échantillon.

### Mesures de $C(V)$ à différentes températures

Les mesures de la capacité en fonction du champ électrique appliqué (100 kHz) effectuées à différentes températures (50 à 350 K) ont permis d'observer l'évolution de l'agilité

$\left( \frac{\epsilon_{0V/cm} - \epsilon_{E_{\text{max}}}}{\epsilon_{0V/cm}} \right)$ , en fonction de la température (figure III-24).

L'agilité des couches minces augmente de manière considérable jusqu'à atteindre un maximum à 200 et 175 K pour les couches de KTN (65/35) non-dopé et dopé MgO, respectivement. Pour KTN (50/50) non-dopé, l'agilité arrive à saturation à partir de 250 K. L'agilité maximale mesurée sur les films se situe proche de la  $T_M$  observée sur la courbe  $\epsilon_r(T)$  de chaque film. L'agilité atteint à son maximum des valeurs de 42, 36 et 26 % pour les films de KTN (50/50), KTN (65/35) et KTN (65/35) dopé MgO, respectivement. Avec une transition des films étendue en température, les films présentent des agilités élevées (correspondant à  $0,9 \times \text{agilité}_{\text{max}}$ ) sur une large gamme de température : 175-300 K pour KTN (50/50), 175-260 K pour KTN (65/35) et 80-230 K pour KTN (65/35) dopé MgO. Lors du

dopage, un décalage du maximum de 200 à 175 K avec une diminution de 36 à 26 % de l'agilité est observé.

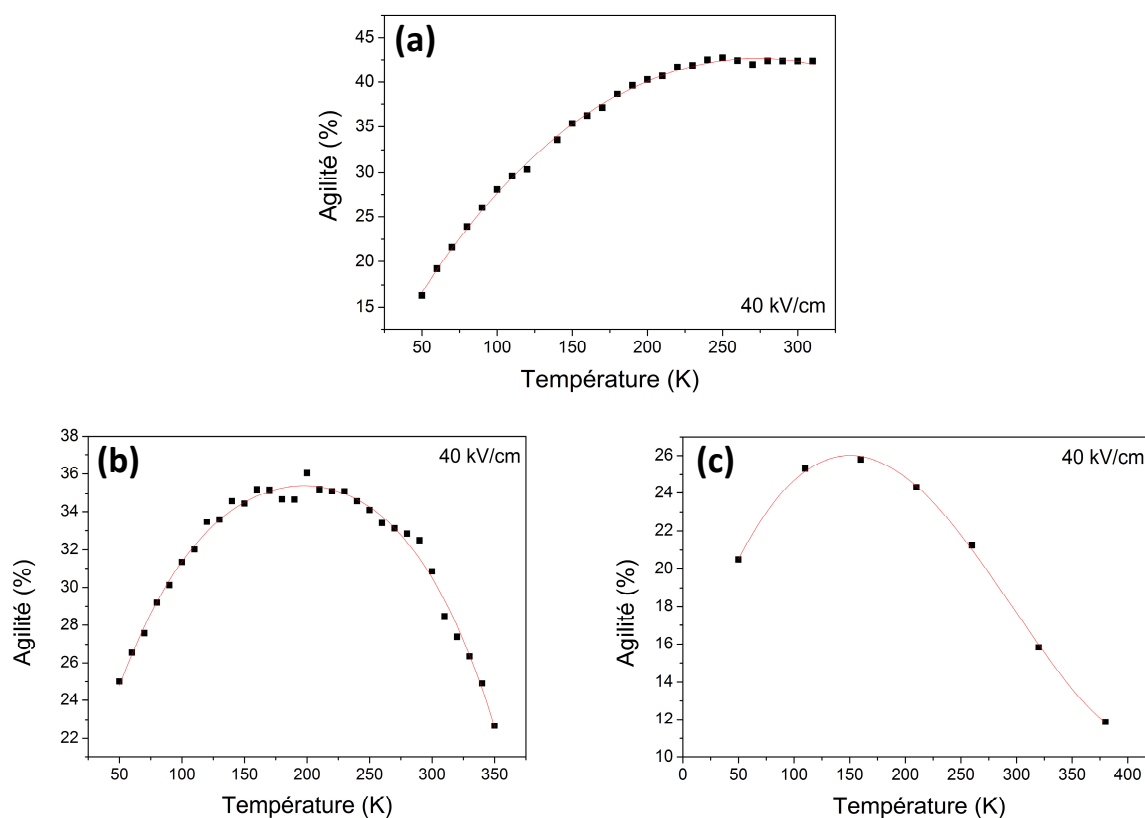


Figure III-24 : Agilité (40 kV) calculée à partir des mesures  $C(V)$  à 100 kHz en fonction de la température pour des couches minces de KTN(500 nm)/ Pt(111)/Si(100) : (a) KTN (50/50), (b) KTN (65/35), (c) KTN (65/35) + 3 % MgO.

### Mesure de la permittivité, des pertes diélectriques et des courants de fuite en fonction du champ électrique appliqué à 300 K

Les mesures de la permittivité et des pertes diélectriques sous champ électrique des quatre mêmes couches minces ont été effectuées à température ambiante avec un signal de fréquence de 100 kHz (300K) (figure III-25).

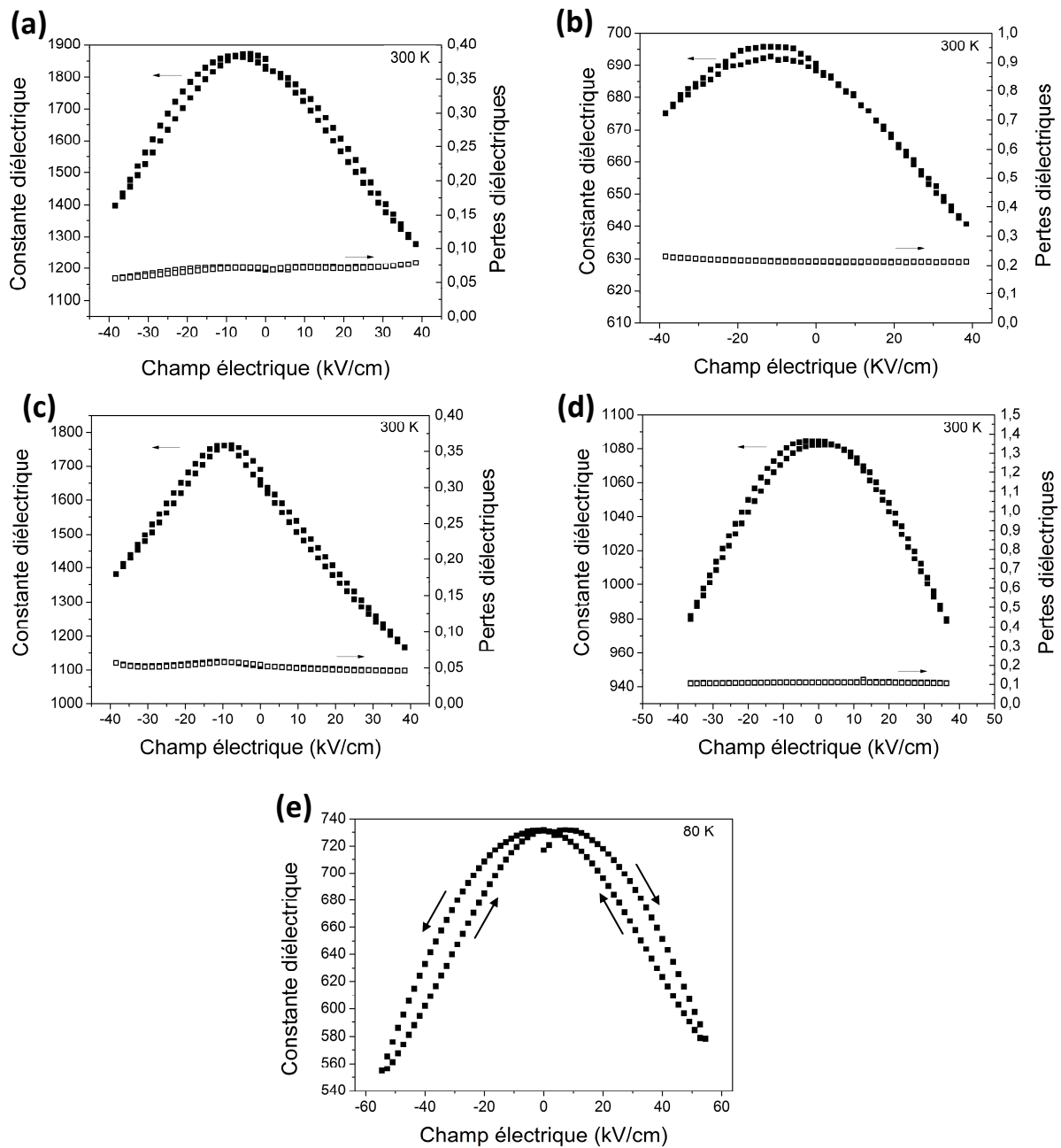


Figure III-25 : Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques à température ambiante en fonction du champ appliqué (100 kHz) pour des couches minces de KTN(500 nm)/ Pt(111)/Si(100) : (a) KTN (50/50), (b) KTN (50/50) + 3 % MgO, (c) KTN (65/35), (d) KTN (65/35) + 3 % MgO. (e) Exemple de cycle d'hystérésis obtenu sur le film de KTN (50/50) à 80 K (100 kHz).

Toutes les courbes présentent une dissymétrie en tension (décalage du maximum de la permittivité) qui peut être attribuée vraisemblablement à des différences entre les électrodes supérieures et inférieures de platine (recuit, diffusion, ...). Comme pour les mesures en température, une diminution forte de la permittivité est observée lors de l'insertion du magnésium dans la couche de KTN (50/50) et (65/35). Cette diminution est de 40 % pour le

KTN (65/35) et de 70 % pour KTN (50/50) après insertion de 3 % de MgO dans la couche mince. Les courbes  $\varepsilon(E)$ , mesurée à température ambiante, ne permettent pas de confirmer un état ferroélectrique ou paraélectrique des couches minces. A titre de comparaison, la [figure III-25d](#) présente une courbe  $\varepsilon(E)$  à 80 K, de la couche de KTN (50/50), où le cycle d'hystérésis est bien marqué. L'interprétation est essentiellement guidée par les mesures en température traitées précédemment. Les films KTN (50/50) non-dopé et dopé sont dans leur phase ferroélectrique avec des cycles d'hystérésis de faible ampleur, tandis que les films de KTN (65/35) non-dopé et dopé sont dans leur phase paraélectrique.

Les pertes diélectriques des films dopés sont supérieures, avec des valeurs de 0,2 et 0,1, par rapport à celles mesurées sur les films sans dopage de KTN (50/50) ( $\tan\delta = 0,06$ ) et KTN (65/35) ( $\tan\delta = 0,05$ ). Cette observation à 100 kHz est en contradiction avec celle observée à 500 kHz ([tableau III-3](#)) et celles pouvant être observées à plus hautes fréquences (1 MHz). Nous n'avons pas, aujourd'hui, d'explication à ce phénomène.

Avec l'ajout de MgO une diminution de l'agilité accompagne la diminution de la permittivité ; en effet l'ajout de 3 % dans les couches diminue l'accordabilité de 28 à 8 % pour KTN (50/50) et de 27 à 11 % pour KTN (65/35).

#### Conclusion sur les mesures diélectriques : effet du dopage

Le [tableau III-3](#) répertorie les températures caractéristiques observées sur les différentes mesures diélectriques effectuées sur ces couches minces : (1) permittivité en fonction de la température, (2) polarisation rémanente à différentes températures, (3) agilité à différentes températures.

Les propriétés diélectriques, mesurées à basses fréquences, subissent une réduction de l'ensemble des caractéristiques diélectriques lors du dopage. Cette diminution, notamment, de l'agilité avec le dopage peut être expliquée par : (1) la diminution de  $T_C$  observée ; (2) la diminution forte de permittivité à température équivalente ; (3) l'addition de dopants accepteurs d'électrons déjà observée pour les films de BST dopé [141, 153] ; (4) mais aussi par un effet lié à l'ajout d'un diélectrique de faible permittivité et non-ferroélectrique. En effet, au-delà du dopage par insertion de Mg dans la structure de KTN, on ne peut exclure la présence de MgO dans la couche, aux joints de grains notamment. Une étude, publiée en 2010 [67], a montré une diminution des pertes diélectriques en conservant la permittivité de la couche pour des fréquences de mesure de 12 GHz. Cependant, lors de cette étude, les

mécanismes à l'origine de cette diminution n'étaient pas clairement définis. Effectivement, aucune mesure ne permettait de situer le magnésium dans la couche comme élément dopant (dans KTN) ou sous forme oxyde (composite).

Couche mince	$T_M$ de $\epsilon_r(T)$	$T_C$ de $P_r(T)$	$T_M$ de agilité (T)	$T_C$ massif d'après [5]	Permittivité / pertes diélectriques (500 kHz) à une température de					
					100 K		200 K		300 K	
					$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$\tan\delta$
KTN (50/50)	275 K 370 K	370 K	> 300 K	370 K	750	0,07	1400	0,11	1800	0,10
KTN (50/50) + MgO (3 %)	250 K 340 K	-	-	-	475	0,04	625	0,07	750	0,08
KTN (65/35)	235 K	280 K	$\approx$ 200 K	269 K	1500	0,25	1900	0,25	1900	0,25
KTN (65/35) + MgO (3 %)	205 K	200 K	$\approx$ 175 K	-	1000	0,07	1150	0,1	1100	0,09

Tableau III-3 : Récapitulatif des propriétés diélectriques : les températures caractéristiques lors des différentes mesures électriques :  $\epsilon(T)$ ;  $\tan\delta(T)$ ,  $P(T)$ , agilité (T) et la température de Curie du matériau massif [5].

D'après notre étude, le dopage de KTN par du MgO serait un dopage à effet accepteur d'électrons, avec une modification des propriétés diélectriques (diminution de  $\epsilon_r$ , d'agilité, de  $\tan\delta$  de  $T_C$ ), et un comportement relaxeur qui semble apparaître, à basses fréquences, lors du dopage si l'on se réfère à la composition KTN (65/35) dopée.

Les mesures en température ont mis en évidence un effet considérable de l'insertion du MgO dans la couche. Effectivement, l'insertion du magnésium a pour effet de diminuer les températures de Curie de 30 K environ, tout en diminuant la permittivité du matériau et l'agilité, ainsi que les pertes diélectriques à des fréquences supérieures ou égales à 500 kHz. De nombreuses études ont montré l'intérêt du dopage par MgO dans les ferroélectriques pour diminuer les pertes diélectriques [129, 152, 154-155]. Une étude, publiée en 2008, sur le composite associant le ferroélectrique BST et MgO, a montré que la température de Curie du matériau ne varie pas, quel que soit le nombre d'interfaces entre les particules de BST et MgO (massif) [156]. En outre, dans notre étude, la différence de température de Curie d'environ 30

K observée entre les films non-dopés et dopés est en faveur de la présence du magnésium au sein de la structure.

Ces résultats peuvent être corrélés avec l'étude menée sur la caractérisation structurale en cartographie du réseau réciproque. Les deux études semblent converger vers la même conclusion, quant à la position du magnésium dans la couche. Au moins une partie du magnésium serait dans la structure et vraisemblablement sur le site B de la pérovskite. Toutefois, avec les techniques d'analyses utilisées nous n'avons pas pu certifier ou non, la présence additionnelle de magnésium sous forme de MgO, au niveau des joints de grains.

## **Conclusion**

Les mesures diélectriques de films de KTN/Pt(111)/Si(100) en température ont mis en évidence la présence d'une transition diffuse qui semblerait être due à une variation de température de Curie dans la couche mince. Cette variation de  $T_C$  pourrait être induite par une différence de composition entre les grains ou à des degrés de tétragonalité différent associés à la diversité de taille des grains. Toutefois la température à laquelle la couche mince de KTN (65/35) est dans la phase paraélectrique est d'environ 280 K. Les analyses par microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la présence de grain de phase ferroélectrique dans la couche de KTN (65/35)/LAO et donc une température de Curie, pour la zone de la couche observée, supérieure à la température ambiante. Ces résultats montrent que les propriétés structurales et diélectriques de la couche mince ( $T_C$ ) dépendent fortement du substrat utilisé.

Les films minces de KTN montrent à hautes fréquences (1 à 60 GHz) de très fortes agilités comprises entre 30 et 57 % (selon la technologie, la fréquence de mesures, les champs électriques appliqués), et permittivité élevée ( $\approx 350$ ) avec néanmoins des pertes diélectriques comprises de 0,1 à 0,3.

Comparé au matériau ferroélectrique sans plomb BST (le plus représenté de la littérature) les couches minces de KTN possèdent une agilité (à champ équivalent) bien supérieure à celle de BST, mais également des pertes supérieures. Le matériau KTN serait plus adapté aux applications nécessitant une agilité élevée, alors que le matériau BST conviendrait pour des applications nécessitant le minimum de pertes au détriment de l'agilité.

Un compromis agilité / pertes diélectriques peut être choisi selon les caractéristiques des films (épaisseurs, composition, dopage).

L'étude structurale, microstructurale et diélectriques des films minces de KTN dopé MgO ont permis d'apporter des éléments de réponse sur la position et le rôle que jouerait le dopant dans la couche. Le magnésium s'insérerait dans la structure de KTN dans le site B de la pérovskite et aurait ainsi un effet dopant accepteur d'électrons. Des études par spectroscopie Raman en cours de traitement, menées en collaboration avec J. Kreisel, suggèrent des variations des modes de vibration des octaèdres  $\text{BO}_6$  de la pérovskite. Ceci confirmerait donc les éléments de réponse cités ci-dessus. Les films minces de KTN, après dopage par MgO, présentent des permittivités et agilité diminuées, accompagnées d'une diminution importante des pertes diélectriques.

Comme nous avons pu le voir, le matériau KTN possède des propriétés diélectriques très intéressantes, notamment une très forte permittivité et agilité à des champs électriques modérés. Cependant ces pertes diélectriques restent toujours un facteur limitant pour son intégration directe dans les dispositifs. Nous avons choisi, dans cette thèse, d'explorer l'évolution du comportement par l'association en multicouche du matériau KTN avec un diélectrique à faibles pertes (BZN).

Avant de décrire l'étude des multicouches (chapitre V), il est nécessaire de contrôler le dépôt de films minces de ce matériau mais aussi de connaître ses propriétés diélectriques. L'étude complète des films de BZN déposés par PLD et CSD est présentée et discutée dans le chapitre suivant.





## CHAPITRE IV :

COUCHES MINCES DU MATERIAU

DIELECTRIQUE :  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$



## **Introduction**

Parmi les différentes solutions envisagées pour réduire les pertes diélectriques de KTN, nous avons opté pour les hétérostructures multicouches, avec l'utilisation d'un matériau diélectrique,  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,92-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92-\delta}$ . Le choix d'associer ce matériau avec KTN est lié à différentes raisons. En effet, il possède des propriétés diélectriques intéressantes tant pour son utilisation seul qu'en hétérostructures multicouches avec un matériau ferroélectrique, et présente des caractéristiques structurales et chimiques permettant d'envisager son association avec KTN.

Ce chapitre est donc dédié à l'étude des films minces du matériau diélectrique  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,92-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92-\delta}$ . Nous présenterons, dans un premier temps, le matériau avec les particularités de sa structure et les propriétés associées.

Dans un second temps, une étude détaillée des caractéristiques structurales et microstructurales des films déposés par PLD sera effectuée. Lors de cette étude, l'importance du contrôle des conditions de dépôt est mise en évidence ainsi que son influence sur les caractéristiques (structurales et microstructurales). Nous exposerons également les travaux sur des films de pyrochlore très déficitaires en bismuth et zinc déposés par PLD et la possibilité d'ajuster la composition dans la pyrochlore en conservant la structure. Des études portées sur les films déposés par une voie chimique (CSD) sur des surfaces classiques ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) ainsi que des grandes surfaces ( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ) seront présentées.

Enfin, nous finirons par discuter des différentes propriétés physiques (diélectriques à basses fréquences, à hautes fréquences, et optiques) étudiées lors de ces travaux ainsi que l'impact des caractéristiques du film, liées aux conditions de dépôt, sur ces propriétés.

## I. Diélectrique relaxeur $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$

Les composés de structure pyrochlore, de formule générale  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  forment une classe de composés aux propriétés physiques (électrique, diélectrique, magnétique, optique, catalytique, ...) intéressantes et très variées qui permettent d'envisager une large gamme d'applications potentielles.

### I.1 Structure pyrochlore

La structure pyrochlore peut être décrite suivant deux principaux modèles. Si nous considérons la maille cubique de type fluorine dans laquelle deux atomes d'oxygène sont retirés de manière ordonnée et où 2 cations A (coordination 8) et B (coordination 6) sont positionnés, en moyennant une relaxation du sous-réseau d'oxygène, on obtient la structure pyrochlore (figure IV-1) [157]. Cette structure cubique possède un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (n° 227) avec les positions atomiques répertoriées dans le tableau IV-1 où le nombre  $u$  décrit la relaxation des atomes d'oxygène dans la structure. Ce nombre est égal à  $3/8$  pour une structure non-relaxée, dans laquelle on retrouve A en site cubique alors que B est au centre d'un antiprisme trigonal (figure IV-1a). Lorsque  $u$  est égal à  $5/16$ , le cation B est de coordination 6 parfaite (octaédrique) et le cation A possède un polyèdre de coordination qui est désormais un scalénoèdre (coordination 8) comprimé (figure IV-1b).

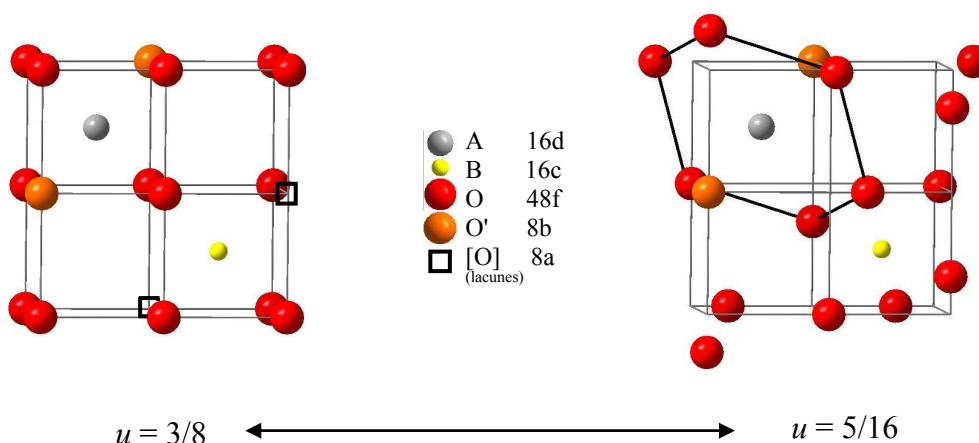


Figure IV-1 : Evolution de la structure et de l'environnement cationique en fonction de la position des ions oxygène en site 48f dans la structure pyrochlore de type  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ . Pour la clarté de la figure, seul 1/8 de la maille a été représenté.

Atome/ion	Site	Coordonnées
A	16d	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$
B	16c	$(0; 0; 0)$
O	48f	$(u; \frac{1}{8}; \frac{1}{8})$
O'	8b	$(\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{8})$
lacune	8a	$(\frac{1}{8}; \frac{1}{8}; \frac{1}{8})$

Tableau IV-1 : Paramètres structuraux des oxydes  $A_2B_2O_6O'$  (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  / origine en  $\bar{3}m$ ).

Dans le cas des structures pyrochlores relaxées ( $u = 5/16$ ), une description basée sur les polyèdres de coordination des cations apparaît plus pertinente. En effet, les atomes d'oxygène O en site 48f sont fortement relaxés vers les sites 8a lacunaires ; le cation A est en coordinence 2+6, en raison d'une distance plus courte avec les deux atomes d'oxygène O' en site 8b qu'avec les atomes en site 48f. A. W. Sleight [158] a proposé de décrire la structure pyrochlore par deux sous-réseaux  $[B_2O_6]$  et  $[A_2O']$ . Le sous-réseau  $[B_2O_6]$  est constitué d'octaèdres  $BO_6$  connectés par leurs sommets qui génèrent de larges cavités " $O_{18}$ " (figure IV-2a). Celles-ci forment des tunnels orientés suivant la direction  $[110]$  au sein desquels on trouve les ions du sous-réseau  $[A_2O']$  qui peuvent être considérés comme des ions interstitiels. Le sous-réseau  $[A_2O']$ , constitué de tétraèdres réguliers  $A_4O'$ , est de type anticristobalite (réseau diamant d'oxygène O' avec A au milieu des segments O'-O') (figure IV-2b).

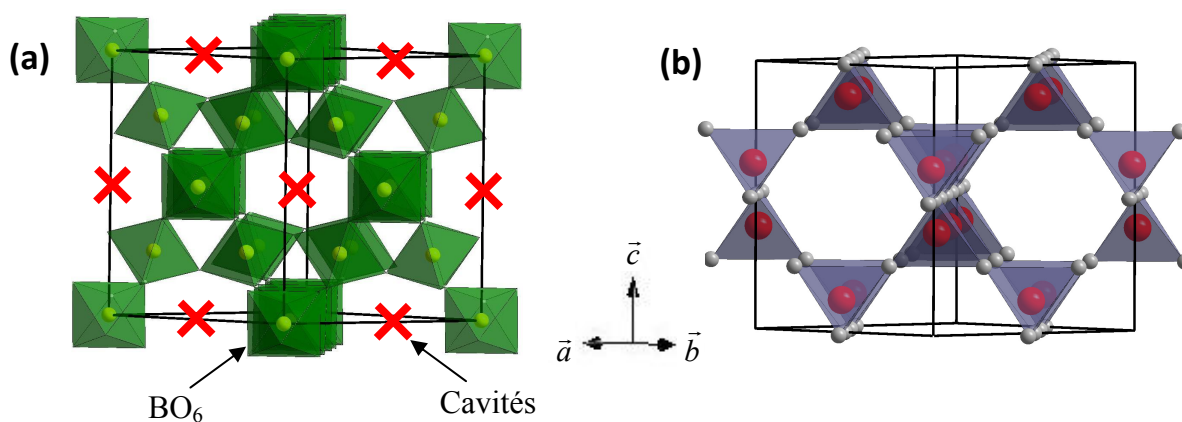


Figure IV-2 : Représentation schématique (a) du réseau d'octaèdres  $[B_2O_6]$  et (b) du réseau  $[A_2O']$  de tétraèdres  $A_4O'$  dans la structure pyrochlore suivant la direction  $[110]$  de la maille.

L'énergie d'interaction entre ces deux sous-réseaux ne représente que 2 à 3 % de l'énergie électrostatique totale [159]. Cette géométrie particulière, avec une charpente stable  $[B_2O_6]$  fortement relaxée et faiblement liée au sous-réseau  $[A_2O']$ , permet d'expliquer que l'occupation de tous les sites des ions A et O' ne semble pas nécessaire à la stabilité de la structure d'où l'existence de phases pyrochlores déficitaires  $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$ .

## I.2 Pyrochlores déficitaires

Les pyrochlores déficitaires en sites anioniques sont souvent observées lorsque le site A comporte un ion à paire d'électrons libres ( $Pb^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  ou  $Bi^{3+}$ ). L'existence de ces phases déficitaires peut engendrer une transition structurale due à la mise en ordre de ces lacunes. Des phases non-stœchiométriques telles que  $Pb_2Ru_2O_{6,5}$  et  $Pb_2Ir_2O_{6,5}$  ont été observées et appartiennent au groupe d'espace  $F4\bar{3}m$  [160-161]. Dans cette symétrie,  $Pb^{2+}$  perd son caractère centrosymétrique et le polyèdre possède une coordinence 7 de type pyramidale ; ainsi cette anisotropie permet à quatre ions  $Pb^{2+}$  de localiser leur doublet non liant dans le site anionique vacant. Lorsque le site A est statistiquement occupé par deux ions, un ordre entre ces cations peut donner à la structure un groupe d'espace  $P\bar{4}m2$ , comme pour la phase  $(PbTi)Nb_2O_{6,5}$  [161]. Parmi les pyrochlores lacunaires, il existe aussi les pyrochlores  $A_{2-x}B_2O_6O'_{1-y}$  ayant des lacunes dans le réseau cationique et essentiellement présentes sur le site A (ou 16d). Cette présence de lacunes induit de nouvelles possibilités d'occupation pour les cations A entre la position 16d ou 8b. Plusieurs études ont montré l'existence de pyrochlores très déficitaires telles que  $Tl_{0,51}Sb(III)_{0,71}Sb(V)_2O_{6,32}$  [162],  $Pb_{1,3}Ta_2O_{6,3}$  à  $Pb_{1,6}Ta_2O_{6,6}$  [163-164].

## I.3 La pyrochlore $Bi_{1,5}Zn_{0,92}Nb_{1,5}O_{6,92}$

Dans le système  $Bi_2O_3$ - $ZnO$ - $Nb_2O_5$ , il existe deux types de pyrochlore : l'une,  $[Bi_{1,5}Zn_{0,5}][Zn_{0,5}Nb_{1,5}]O_7$  de symétrie cubique ( $a = 10,556 \text{ \AA}$ ) avec le zinc également réparti sur les 2 sites A et B ([figure IV-3](#)) et l'autre,  $Bi_2[Zn_{1/3}Nb_{2/3}]O_7$  de symétrie orthorhombique ( $a = 7,202 \text{ \AA}$  ;  $b = 7,603 \text{ \AA}$  et  $c = 10,64 \text{ \AA}$ ) où le zinc est situé uniquement sur le site B [29]. Au cours de nos travaux, nous nous intéresserons à la variété cubique que nous appellerons dans la suite du texte BZN pour simplifier l'écriture.

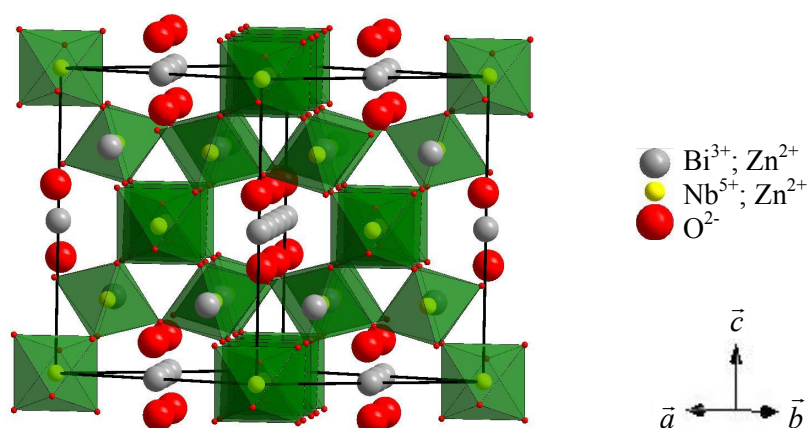


Figure IV-3 : Structure pyrochlore BZN (symétrie cubique) suivant l'axe [110].

Sur matériaux massifs, les études des propriétés diélectriques de la pyrochlore cubique ont mis en évidence des permittivités élevées (150-180), des pertes diélectriques très faibles ( $< 0,0004$ ) et des phénomènes de relaxation importants à basse température [19, 29, 165-166] (figure IV-4).

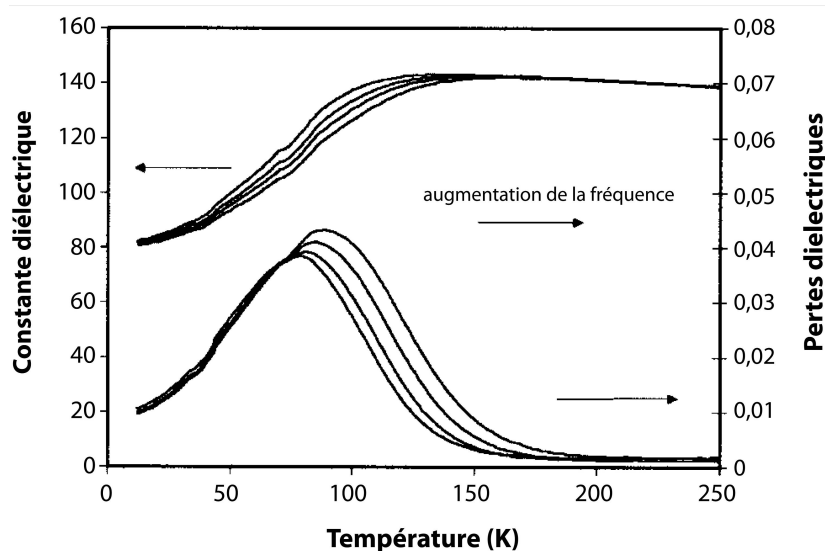


Figure IV-4 : Propriétés diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) de films minces de  $[\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}][\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}]\text{O}_7$  mesurées à 2, 10, 30, 100 kHz [166].

I. Levin *et al.* [167] ont montré que la structure BZN est déficitaire en zinc mais uniquement sur le site A :  $(\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,42})(\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{6,92}$ . Lors de cette étude, un déplacement qui s'effectue de manière désordonnée sur le sous-réseau  $[\text{A}_2\text{O}']$  a été observé qui serait à



l'origine des propriétés diélectriques du matériau (permittivité élevée et phénomènes de relaxation). L'origine des phénomènes de relaxation reste toutefois encore mal comprise. Différentes théories sont énoncées, basées sur l'ordre / désordre chimique (substitution partielle des sites par des éléments de tailles et de valences différentes ( $\text{Zn}^{2+}$  à la place  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{Nb}^{5+}$ ), les déplacements locaux autorisés dans le réseau  $[\text{A}_2\text{O}']$  faisant apparaître un désordre displacif, sans oublier les lacunes qui peuvent être présentes sur le réseau d'oxygène ou cationique [168-171].

Sur films minces, de nombreuses études sur les propriétés diélectriques du matériau ont révélé des propriétés semblables à celles obtenues sur matériau massif avec une accordabilité réversible sous champ électrique. Ces couches minces ont été déposées par différentes voies de dépôt : par voie chimique en solution [172-173], par pulvérisation cathodique [174-181], par ablation laser pulsé [182-186]. Le matériau possède une permittivité comprise entre 110 et 210, des pertes diélectriques très faibles ( $< 0,0002$  à  $0,03$ ), une accordabilité sous champ électrique relativement importante (4 à 45 %) moyennant l'application d'un fort champ électrique (figure IV-5) et aussi des phénomènes de relaxation importants à basses températures [187]. La figure IV-5 représente une compilation bibliographique sur les film de BZN.

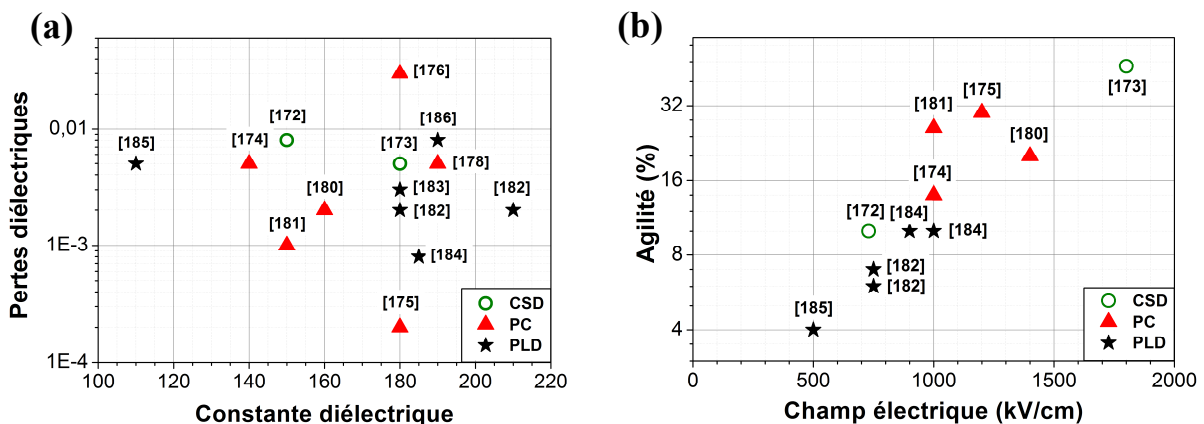


Figure IV-5 : Propriétés diélectriques de couches minces de BZN déposées par trois méthodes : voie chimique en solution (CSD), pulvérisation cathodique (PC) ou ablation laser pulsé (PLD) ; (a) pertes diélectriques en fonction de la permittivité et (b) agilité en fonction du champ électrique appliqué ([\*\*] : référence associée)

## II. Dépôts de films minces par PLD

### II.1 Préparation des cibles

Dans notre étude, les films minces de BZN ont été déposés à partir d'une cible frittée de composition stœchiométrique :  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,92}$ . La synthèse du matériau céramique (cible) nécessite plusieurs étapes de réaction afin d'obtenir un matériau monophasé, de bonne cristallinité et avec la composition souhaitée [188]. Le mélange de précurseurs oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (*Alfa Aesar*, 99 %),  $\text{ZnO}$  (*Alfa Aesar*, 99,5 %), et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (*Alfa Aesar*, 99,9 %) co-broyés puis pastillés subit une étape de pré-réaction à  $650^\circ\text{C}$  / 4h pendant laquelle l'oxyde de bismuth réagit avec les oxydes de niobium pour former des composés intermédiaires. Cette étape est importante car elle limite les pertes éventuelles de bismuth lors de la synthèse et du frittage à plus haute température. La synthèse de BZN s'effectue à  $950^\circ\text{C}$  pendant 4 h (noté  $950^\circ\text{C}/4\text{h}$ ). Cette étape est répétée 4 fois avec des broyages intermédiaires afin d'obtenir une poudre monophasée. Les réactions mises en jeu lors de cette synthèse sont les suivantes [189] :



Après frittage à  $1050^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ , le diagramme de diffraction des rayons X confirme la présence de la phase cubique BZN de paramètre de maille de  $10,558(4) \text{ \AA}$ , sans phase secondaire (figure IV-6).

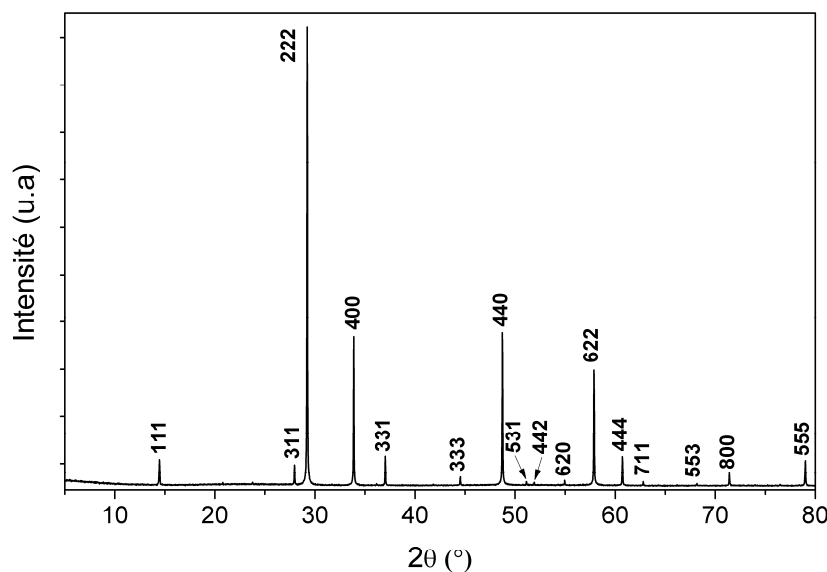


Figure IV-6 : Diagramme de diffraction des rayons X de la cible de BZN avec les indexations correspondant à la fiche ICDD 052-1770.

## II.2 Conditions de dépôt

Au regard de la littérature, les conditions de dépôt utilisées lors des études de films de BZN déposés par PLD diffèrent : longueur d'onde du faisceau laser (248 nm ou 308 nm), fréquence entre 2 et 25 Hz, fluence entre 1,5 et 3 J/cm<sup>2</sup>, température entre 400 et 700°C, pression dans l'enceinte entre le vide dynamique et 1 mbar d'oxygène, etc. [184, 190-193].

Dans notre étude, nous avons choisi de faire varier seulement la température et la pression en oxygène. Les autres paramètres étant fixés à 2 Hz pour la fréquence, 2 J/cm<sup>2</sup> pour la fluence, 55 mm pour la distance, avec une durée de dépôt de 20 min. Ces conditions de dépôt ont été choisies de telle sorte qu'elles soient proches de celles utilisées pour le dépôt de KTN (700°C ; 0,3 mbar). En effet, garder des conditions de dépôt proches entre les deux matériaux, en vue de réaliser des hétérostructures multicouches, éviterait les effets de type "recuit", lors de la stabilisation de la température (après augmentation ou diminution) et/ou de la pression.

## II.3 Dépôts de films minces sur le substrat $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$

### II.3.a Caractérisations structurales par DRX

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de couches minces de BZN déposées sur  $\text{LAO}(100)_{\text{PC}}$  à 600 et 700°C sous différentes pressions en oxygène sont présentés sur la [figure IV-7](#).

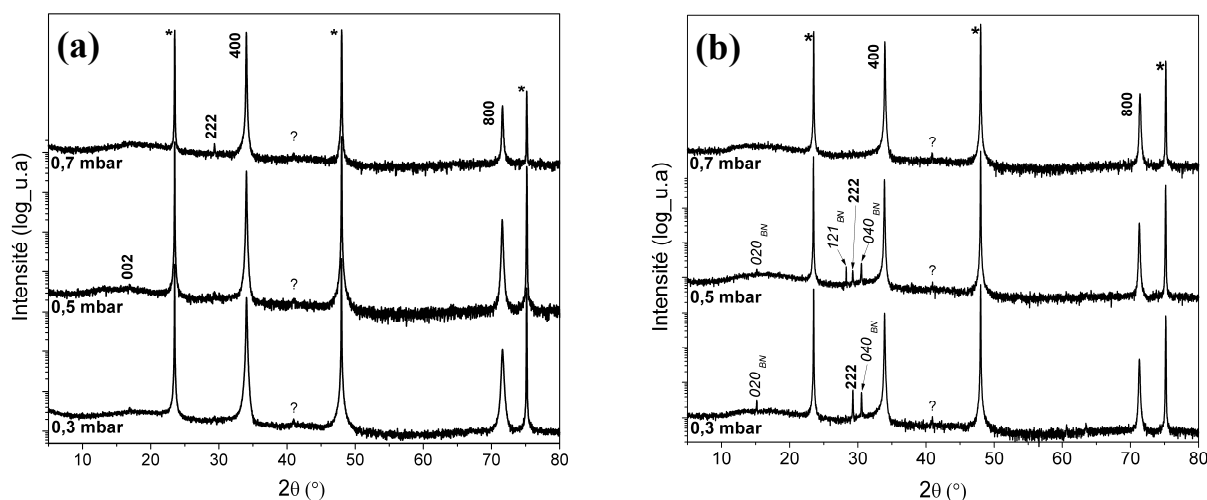


Figure IV-7 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films minces déposés sur  $\text{LAO}(100)_{\text{PC}}$  à 600°C (a) et 700°C (b), sous différentes pressions d'oxygène : 0,3 / 0,5 / 0,7 mbar. Les pics indexés correspondent à BZN, ceux marqués (\*) et ceux avec l'indice "BN" correspondent au substrat et à  $\text{BiNbO}_4$  (ICDD 16-0295), respectivement.

Les films BZN sont composés de la phase cubique BZN avec un paramètre de maille suivant la direction de croissance entre 10,528(4) Å et 10,550(4) Å, légèrement inférieur à celui du matériau massif ( $a = 10,558$  Å) (ICDD 052-1770) [29]. Les films déposés dans ces conditions possèdent une orientation privilégiée (100) dont la proportion relative est proche de 100 % (calculée à partir de la formule décrite dans ce chapitre II § II-2.b) ([tableau IV-2](#)). La phase  $\text{BiNbO}_4$  est également observée dans certains cas. Tous les diagrammes de DRX présentent également un pic de diffraction situé à  $40,89^\circ$  non identifié sur lequel nous reviendrons ultérieurement (*cf.* [paragraphe II.3.d](#)).

A 600°C, seule la phase cubique BZN a été mise en évidence avec une orientation unique (100) sauf à 0,7 mbar où des traces de l'orientation (222) (de l'ordre du pourcent) sont

détectées. Le paramètre de maille calculé selon la direction de croissance pour les trois films de BZN déposés à 600°C est de 10,528(4) Å.

Conditions de dépôt		Proportion d'orientation		Qualité d'ordre de l'orientation (100)	
Température	Pression (en mbar)	(100)	(111)	Hors du plan ( $\Delta\omega$ )	Dans le plan ( $\Delta\phi$ )
700°C	0,7	100 %	-	0,3°	0,5°
	0,5	≈ 100 %	< 1 %	0,3°	0,5°
	0,3	≈ 95 %	< 5 %	0,4°	0,4°
600°C	0,7	≈ 100 %	< 1 %	0,5°	1,3°
	0,5	≈ 100 %	< 1 %	0,7°	1,4°
	0,3	100 %	-	0,8°	1,5°

Tableau IV-2 : Récapitulatif des caractéristiques structurales (orientation et qualité d'ordre) des couches minces de BZN synthétisées à 600 et 700°C sous différentes pressions en oxygène : 0,3 / 0,5 / 0,7 mbar.

A 700°C, la phase cubique orientée (100) est toujours présente dans des proportions proches de 100 %. Cependant à 0,3 et 0,5 mbar l'orientation (111) apparaît, dans des proportions qui restent faibles (< 5%), ainsi que la phase secondaire BiNbO<sub>4</sub> également en faible quantité. Le paramètre de maille calculé pour ces films déposés à 700°C est 10,550(4).

La phase secondaire BiNbO<sub>4</sub>, de structure orthorhombique ( $a = 4,980$  Å,  $b = 11,700$  Å et  $c = 5,675$  Å (ICDD 16-0295)) a aussi été observée dans la littérature, lors de la synthèse de couches minces par PLD [194] ou pulvérisation cathodique [181, 195] ; sa présence est attribuée à la perte de zinc lors du dépôt ou du traitement thermique post-dépôt. Dans notre étude, les analyses EDS des couches minces déposées à partir de la cible stœchiométrique ont révélé une perte à la fois de zinc et de bismuth, aussi bien pour les dépôts réalisés à 600 qu'à 700°C. La composition recalculée à partir des proportions de Bi, Zn, et Nb mesurées par EDS est Bi<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,5</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>7,8</sub> quelles que soient les conditions de température ou de pression utilisées.

Ces mesures montrent que dans ces conditions de dépôt, l'augmentation de température (de 600 à 700°C) et de pression de (0,3 à 0,7 mbar) ne semble pas affecter la volatilité des éléments bismuth et zinc, à l'incertitude de la méthode EDS près (quelques % atomiques). Une étude menée par Thayer *et al.* sur la synthèse de couches minces par voie chimique en solution a montré qu'une décomposition des films constitués de la phase Bi<sub>1,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>6,5</sub> en Bi<sub>1,5</sub>Zn<sub>0,92</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>6,92</sub> et BiNbO<sub>4</sub> se produisait pour des températures de traitement thermique supérieures ou égales à 700°C [173]. Dans notre étude, une décomposition partielle de la pyrochlore Bi<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,5</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>7,8</sub> est également observée sur les

films déposés à 700°C et à pressions faibles (0,3 et 0,5 mbar), mais pour une pression plus élevée (0,7 mbar) aucune décomposition n'est observée. Ceci peut expliquer en partie la différence de paramètre de maille observé entre les dépôts à 600°C et 700°C (0,3 et 0,5 mbar).

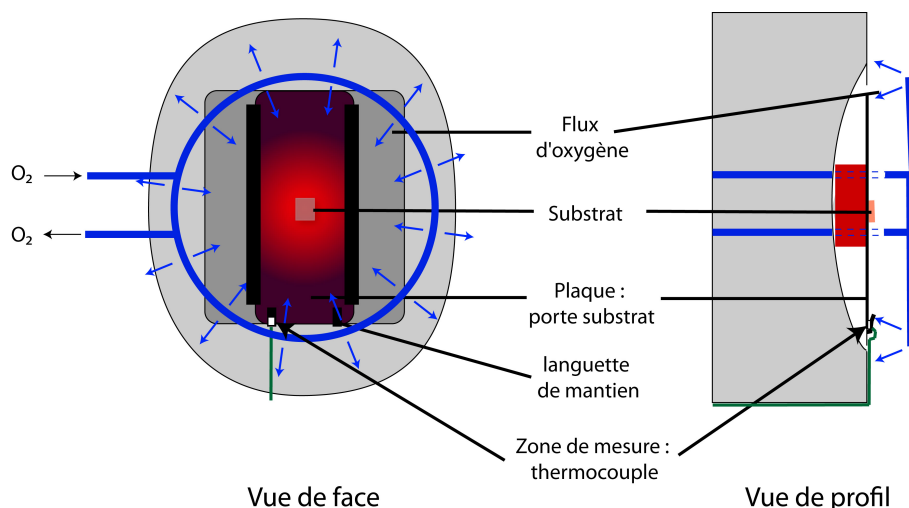


Figure IV-8 : Schéma de la configuration du four et du porte-échantillon dans l'enceinte de dépôt.

L'une des raisons possibles quant à l'existence ou non de  $\text{BiNbO}_4$ , pour une même température de consigne mais à des pressions différentes, peut être due à une variation de température au niveau du substrat lorsque la pression en oxygène diffère. En effet, lorsqu'un gaz est introduit dans l'enceinte, des phénomènes de convection se produisent ; ainsi, faire varier la pression en oxygène peut modifier légèrement la température du substrat. Des mesures de température par pyrométrie optique (sur le substrat) ont montré une légère augmentation de la température (20°C) lorsque l'on diminue la pression en oxygène de 0,7 à 0,3 mbar tout en gardant une température de consigne identique. Ceci peut être expliqué par la configuration de l'enceinte : le chauffage est placé à l'arrière du porte-échantillon (plaque en acier) sur laquelle est placé le substrat. Un gradient de température se crée entre le centre et l'extérieur de la plaque (conduction thermique), là où la régulation en température se fait à l'aide d'un thermocouple placé sur la partie inférieure et arrière du porte échantillon (près du four) (figure IV-8). L'apport d'oxygène, se faisant à l'aide d'un capillaire de forme circulaire, augmente les pertes par convection sur la face avant.

La configuration, les phénomènes de convection et la variation de pression ne semblent pas être suffisants pour affecter la zone de régulation en température (située entre la languette et la plaque portant l'échantillon) tout en modifiant légèrement la température du

substrat lui-même. D'après nos résultats, on peut supposer qu'une diminution de pression de 0,7 à 0,5 mbar, et donc une légère augmentation de température, soit suffisante pour induire la décomposition d'une partie du matériau  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  conduisant alors à l'apparition de  $\text{BiNbO}_4$ .

Les films minces sur LAO présentent une orientation (100) avec des  $\Delta\omega$  compris entre  $0,3$  et  $0,8^\circ$ , et présente une croissance épitaxiale avec des  $\Delta\phi$  entre  $0,4$  et  $0,5^\circ$  (figure IV-9 et tableau IV-2). L'effet de la température et de la pression est faible, toutefois la qualité d'ordre des cristallites (hors du plan et dans le plan) augmente lorsque la température et la pression augmentent.

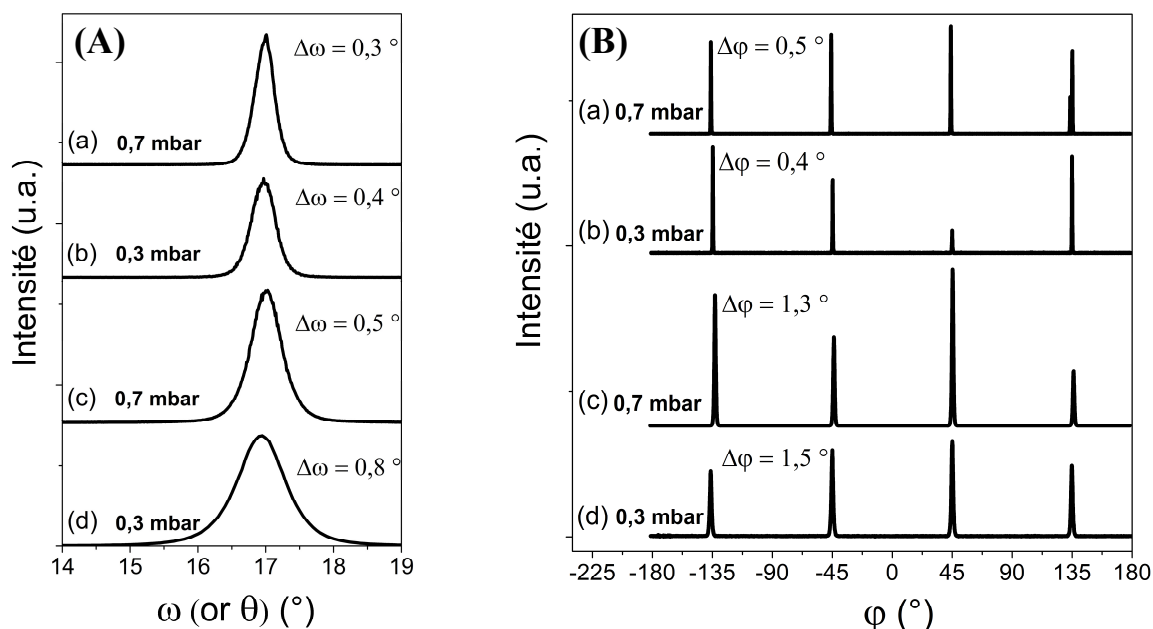


Figure IV-9 : Diagramme de DRX (A) en mode  $\omega$ -scan de la réflexion 400 de BZN et (B) en mode  $\phi$ -scan de la famille de plans {440} de BZN pour des couches minces déposées à (a, b)  $700^\circ\text{C}$  et (c, d)  $600^\circ\text{C}$  sous des pressions en oxygène de 0,3 et 0,7 mbar.

### II.3.b Relations d'épitaxie

La croissance des films minces est directement corrélée aux caractéristiques structurales du substrat. Une croissance épitaxiale nécessite une "continuité" structurale entre le substrat et le film mince, c'est-à-dire un agencement du réseau cristallographique et donc des atomes du film sur le substrat conduisant au plus faible désaccord de maille possible. Les positions des pics de diffraction sur le diagramme de DRX en mode  $\phi$ -scan situé à  $-180/-$

90°/0°/90° pour le substrat et à -135°/-45°/+45°/+135° pour la couche mince (figure IV-10a) montrent qu'il existe une rotation de 45° dans le plan entre le réseau cubique de BZN et le réseau pseudo-cubique de LAO ( $a_p = 3,79 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 90,5^\circ$ ). La représentation schématique des réseaux cristallographiques de la couche mince et du monocristal LAO (figure IV-10b) explique cette rotation de 45° dans le plan permettant d'obtenir un faible désaccord de maille de - 1,5 % calculé à partir de la formule suivante :

$$\frac{a_{(BZN)} - 2 \times a'_{pc(LAO)}}{2 \times a'_{pc(LAO)}} \quad \text{avec} \quad a'_{pc(LAO)} = a_{pc(LAO)} \times \sqrt{2} = 5,359 \text{ \AA}$$

$$\text{et } a_{(BZN)} = 10,558 \text{ \AA} \text{ (fiche ICDD 052-1770)}$$

Ce désaccord de maille de valeur négative engendrera des contraintes extensives dans le plan, et peut expliquer que la valeur du paramètre de maille hors du plan des couches minces ( $a = 10,528(4) \text{ \AA}$ ) soit légèrement inférieur au matériau massif ( $a = 10,558 \text{ \AA}$ ).

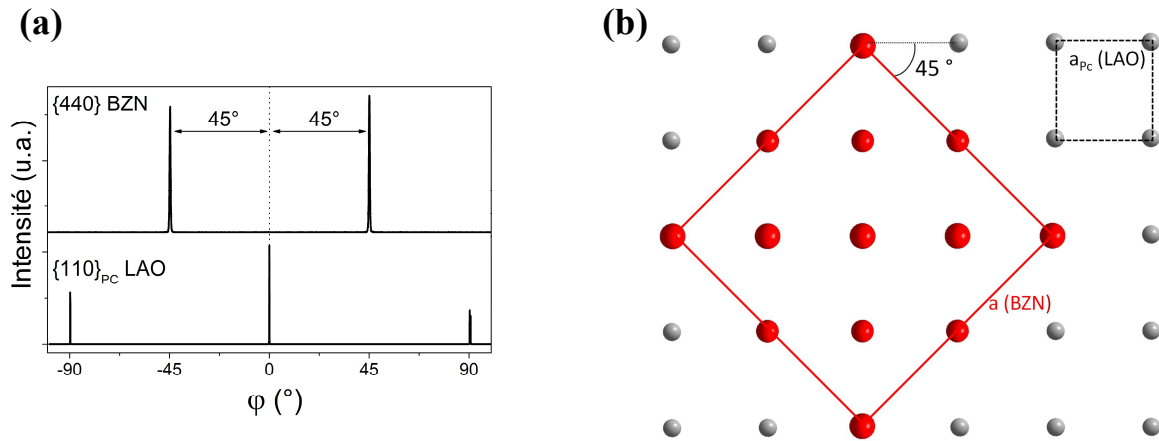


Figure IV-10 : (a) DRX en mode  $\phi$ -scan des réflexions  $\{440\}$  de BZN et  $\{110\}_{pc}$  de LAO, (b) représentation schématique de la superposition dans le plan des réseaux métalliques de LAO (en vert) et BZN (en rouge).

### II.3.c Caractérisations microstructurales

La microstructure des films minces (épaisseur, taille de grains, densité, ...) dépend fortement des conditions de dépôt utilisées. Afin d'illustrer l'influence de la température et de la pression en oxygène au cours du dépôt, la microstructure des couches minces déposées à 600 et 700°C sous différentes pressions en oxygène (0,3 / 0,5 / 0,7 mbar) est présentée sur la



figure IV-11. A 600°C, peu d'évolution est observée entre les dépôts à 0,3 et 0,5 mbar, les couches sont constituées de grains colonnaires de  $\approx 20$  nm de diamètre. A 0,7 mbar, la couche semble beaucoup plus dense et composée de grains colonnaires de plus petit diamètre,  $\approx 10$  nm. La diminution de la pression a aussi un léger effet sur l'épaisseur de la couche qui diminue de 50 nm quand on diminue la pression de 0,7 à 0,3 mbar.

A 700°C, d'une manière générale les grains possèdent une taille plus grande (50–90 nm) que ceux observés pour les couches déposées à 600°C (10 - 20 nm). La variation de pression semble avoir une plus grande influence sur la microstructure à 700 qu'à 600°C. A une pression élevée, la microstructure est semblable à celle obtenue à 600°C, avec une couche de croissance colonnaire (avec des grains de 50 nm de diamètre) ; la diminution de la pression s'accompagne à la fois d'une diminution nette de l'épaisseur (300 nm entre 0,7 et 0,3 mbar) mais aussi d'un changement de microstructure avec une coalescence des grains et une densification de la couche.

Cette variation brutale de microstructure et densification peut être attribuée à plusieurs facteurs qui découlent indirectement de la pression en oxygène. Le premier peut être la variation de l'énergie cinétique des espèces qui arrivent sur le substrat. En effet, lors du dépôt par PLD, les espèces (ions, atomes, clusters, ...) quittent la cible avec une énergie cinétique, et lors du déplacement elles subissent de nombreuses collisions, notamment avec les molécules d'oxygène, qui leur font perdre l'énergie cinétique initiale [196]. En conséquence, la densification des films peut être augmentée en diminuant la pression en oxygène, ce qui permet aux particules d'arriver avec une énergie plus importante sur le substrat pouvant augmenter le bombardement de la couche par des espèces énergétiques et/ou la mobilité de celles-ci à la surface [197].

Le second facteur concerne le confinement du plasma qui se produit lorsque l'on augmente la pression en oxygène. En effet, lorsque la pression augmente, la zone d'impact du plasma sur le porte-échantillon (au niveau du substrat) diminue. Une même quantité d'espèces quitte la cible et arrive au niveau du substrat sur une surface plus réduite, d'où l'augmentation de l'épaisseur lorsque la pression passe de 0,3 à 0,7 mbar.

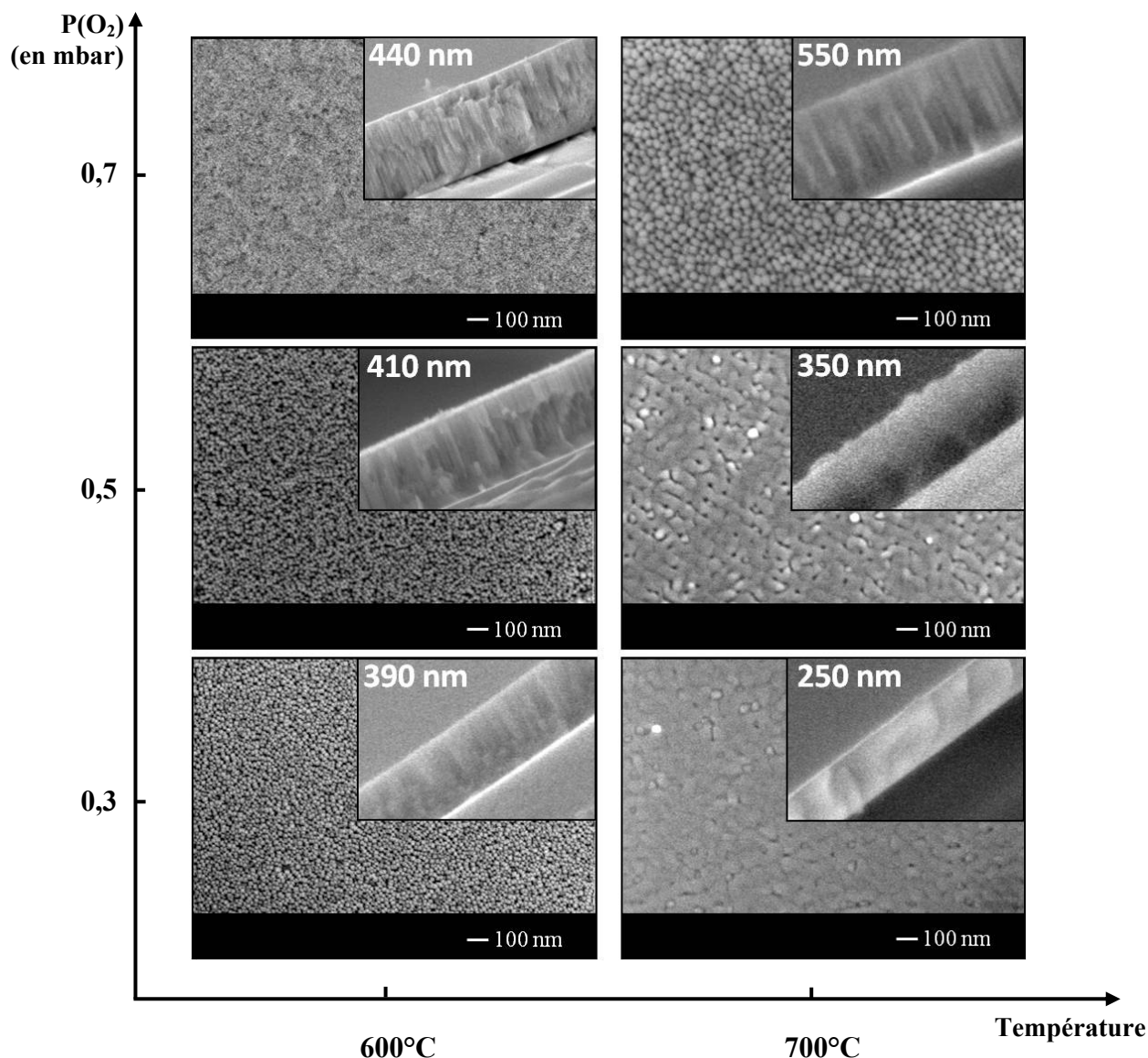


Figure IV-11 : Micrographies MEB de couches minces de BZN déposées sur LAO, à 600 et 700°C sous différentes pressions en oxygène : 0,3 / 0,5 / 0,7 mbar. L'épaisseur est indiquée sur le cliché en encart de la section transverse de l'échantillon.

Le dernier facteur est la variation très légère de température remarquée lors de l'utilisation de pressions différentes pouvant influencer la densification et entraînant alors la présence de  $\text{BiNbO}_4$  pour certaines conditions. Les films présentant la plus faible épaisseur et un aspect "fondu" de la microstructure contiennent une petite quantité de  $\text{BiNbO}_4$ . En ce qui concerne la microstructure des dépôts à 700°C avec 0,3 mbar, on retrouve les mêmes caractéristiques que le dépôt à 0,5 mbar, toutefois plus accentuées : une épaisseur plus fine, et des grains de taille plus importante.

## II.4 Dépôts sur le substrat de saphir R

### II.4.a Caractérisations structurales par DRX

Les diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de BZN déposées sur saphir R à 600°C et 700°C sous différentes pressions en oxygène sont présentés sur la figure IV-12.

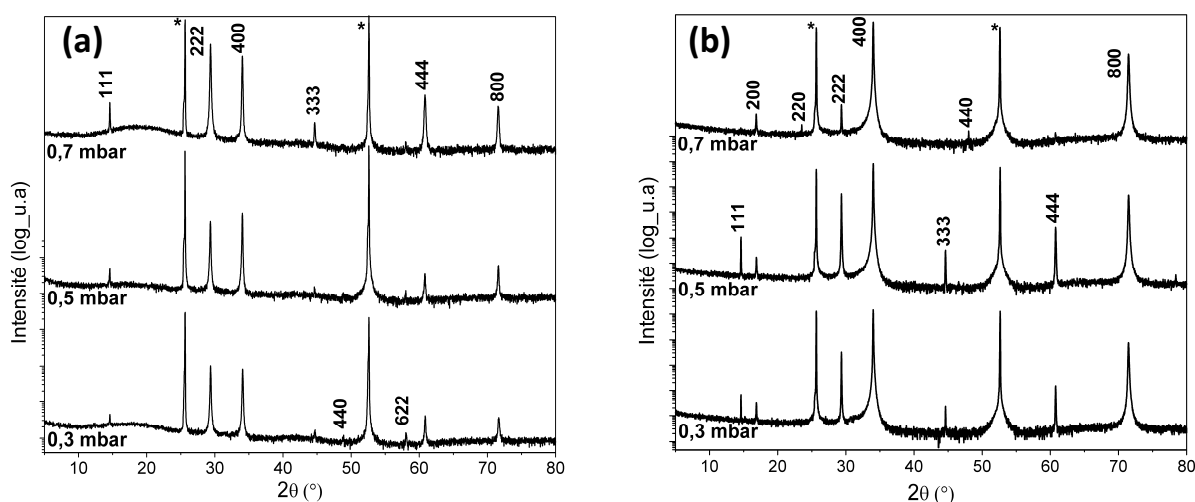


Figure IV-12 : Diagrammes de diffraction X des films minces déposés sur saphir R, à 600°C (a) et 700°C (b), et sous différentes pressions d'oxygène : 0,3 / 0,5 / 0,7 mbar. Les pics marqués (\*) correspondent au substrat.

Les films minces sont uniquement composés de la phase cubique BZN ; le paramètre de maille calculé selon la direction de croissance (100) des films de BZN déposés à 600°C est de 10,532(4) Å et de 10,555(4) Å pour une température de 700°C (pour rappel  $a = 10,558$  Å sur matériau massif (ICDD 052-1770)). Contrairement aux films déposés sur LAO dans les mêmes conditions (à 700°C et une pression de 0,5 et 0,3 mbar), la phase  $\text{BiNbO}_4$  n'est pas présente sur les diagrammes de DRX. Des mesures par pyrométrie ont montré une différence d'environ -20°C pour le saphir par rapport au substrat de LAO, et peut expliquer que la décomposition de la pyrochlore ne se produit pas sur saphir R en raison d'une température légèrement inférieure à 700°C. Il existe une compétition entre les orientations (111) et (100) (figure IV-14 et tableau IV-3). Les couches minces possèdent majoritairement une orientation (100) avec des proportions allant de 65 à 100 %. Une température de 700°C et une pression de

0,7 mbar permettent d'obtenir une couche mince avec la plus grande proportion de l'orientation (100).

Conditions de dépôt		Proportion d'orientation		Qualité d'ordre de l'orientation (100)	
Température	Pression (en mbar)	(100)	(111)	Hors du plan ( $\Delta\omega$ )	Dans le plan ( $\Delta\phi$ )
700°C	0,7	$\approx 100$ %	-	0,3°	1,8°
	0,5	95 %	5 %	0,3°	1,9°
	0,3	85 %	15 %	1,4°	3,1°
600°C	0,7	65 %	35 %	3,6°	8,5°
	0,5	65 %	35 %	4,1°	9,0°
	0,3	65 %	35 %	4,7°	9,7°

*Tableau IV-3 : Récapitulatif des caractéristiques structurales (orientation et qualité d'ordre) des couches minces de BZN synthétisées à 600°C et 700°C sous différentes pressions en oxygène : 0,3 / 0,5 / 0,7 mbar.*

L'orientation (100) a été étudiée plus en détails pour chaque film avec des analyses de diffraction de rayons X en mode  $\omega$ -scan et  $\phi$ -scan (figure IV-13). Les couches déposées à 600°C présentent un ordre hors du plan avec  $\Delta\omega$  compris entre 3,6° et 4,7° ; à 700°C la qualité d'ordre s'améliore nettement avec une grande diminution du  $\Delta\omega$  qui est situé entre 0,3 et 1,4°.

L'augmentation de la pression en oxygène diminue la dispersion angulaire des cristallites orientées suivant la direction de croissance (100). Un autre paramètre doit être pris en compte : la proportion des deux orientations (111) et (100) ; ainsi les films qui présentent les valeurs de  $\Delta\omega$  et  $\Delta\phi$  les plus élevées sont ceux qui possèdent la proportion de l'orientation (111) la plus importante. Les  $\phi$ -scans des réflexions {440} de BZN traduisent une croissance épitaxiale du matériau ; comme pour l'ordre hors du plan, la qualité de l'épitaxie augmente avec la température et la pression avec un  $\Delta\phi = 1,8^\circ$  à 700°C et 0,7 mbar. Quelles que soient les conditions de dépôt et la proportion de l'orientation (111) dans la couche, l'orientation (111) ne présente aucun ordre dans le plan mesurable par DRX en mode  $\phi$ -scans, la croissance selon cette direction est de type texturée avec une grande mosaïcité ( $\Delta\omega > 8^\circ$ ).

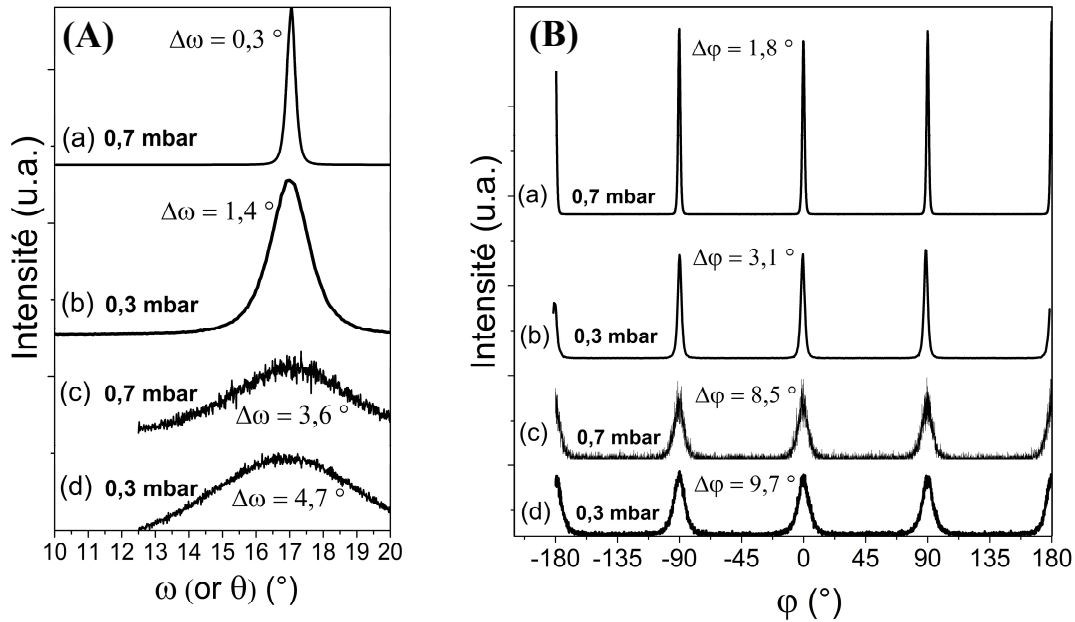


Figure IV-13 : Diagrammes de DRX en mode  $\omega$ -scans de la réflexion 004 de BZN et en mode  $\phi$ -scan de la réflexion {440} de BZN pour des couches minces déposées à (a,b) 700°C et (c,d) 600 °C sous des pressions en oxygène de 0,3 et 0,7 mbar.

#### II.4.b Caractérisations microstructurales

Les micrographies MEB de la surface des couches minces et leurs sections transverses sont présentées sur la [figure IV-14](#). Comme observé sur LAO, la taille de grain augmente fortement lorsqu'on augmente la température de dépôt. A 600°C et 0,3 mbar ou 0,5 mbar, les couches minces sont constituées de grains colonnaires de 20 nm de diamètre, alors qu'en utilisant une pression de dépôt de 0,7 mbar, il se forme des amas de grains (100-150 nm de diamètre) laissant apparaître une certaine porosité.

A 700°C, l'aspect des couches minces est identique pour les trois pressions avec une augmentation de la taille des grains lorsque la pression en oxygène diminue (35 nm (0,7 mbar) à 85 nm (0,3 mbar)). Une diminution de l'épaisseur quand la pression diminue est aussi observée pour les deux températures, mais nettement moins importante que pour les films déposés sur LAO. L'origine de la variation de taille de grain et d'épaisseur à 700°C peut être expliquée par les mêmes mécanismes que ceux énoncés pour les films sur LAO : l'énergie cinétique et le confinement du plasma.

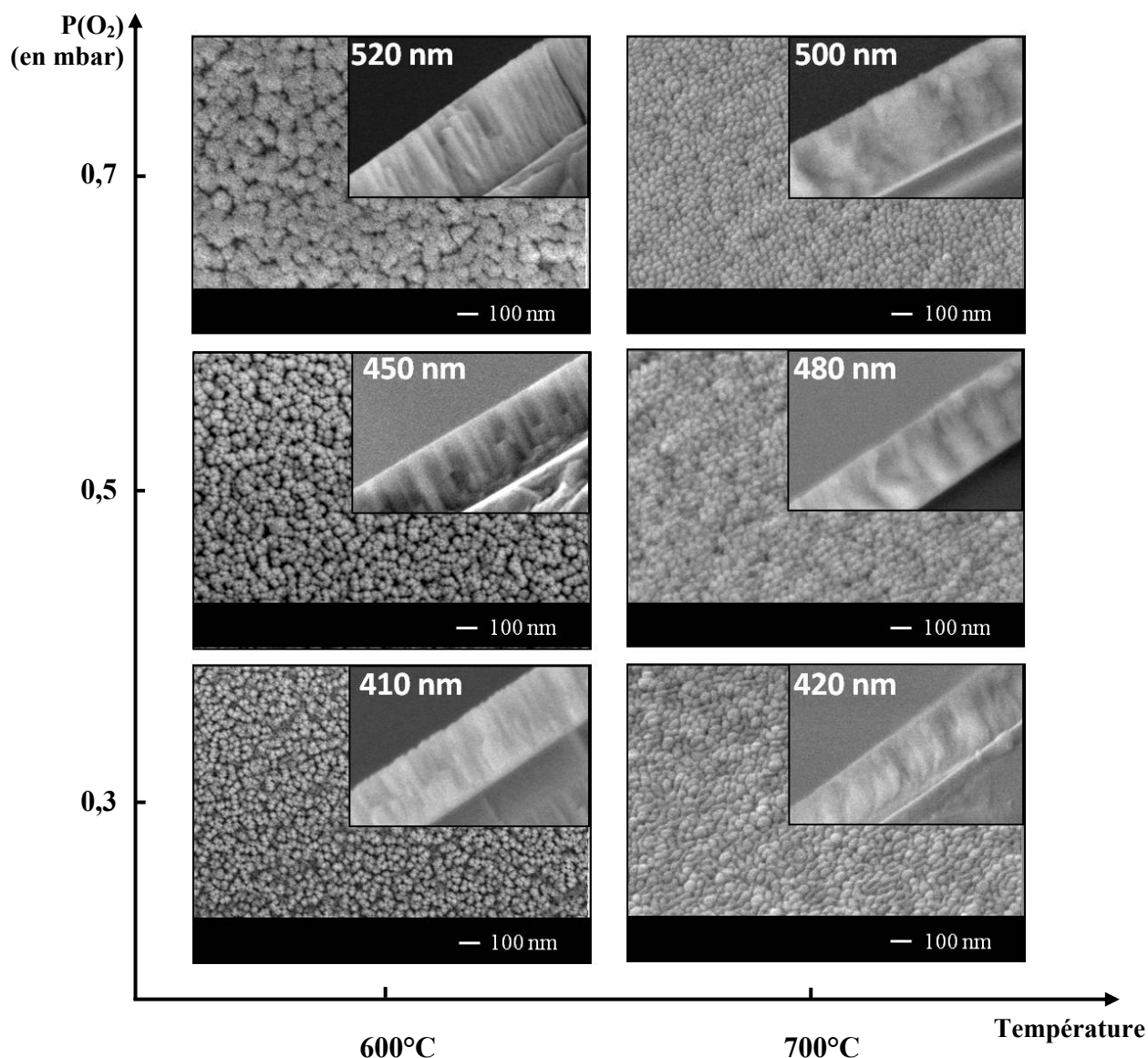


Figure IV-14 – Micrographies MEB de couches minces de BZN déposées sur saphir R, à 600°C et 700°C sous différentes pressions en oxygène : 0,3 / 0,5 / 0,7 mbar.

#### II.4.c Relations d'épitaxie, mode de croissance

Le saphir de type Corindon, est un matériau qui possède une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace  $R-3$ ). Les paramètres de maille dans le système hexagonal sont  $a_H = 4,754 \text{ \AA}$ ,  $c_H = 12,990 \text{ \AA}$  (300K) [198]. Le substrat de saphir R (1-102) possède un réseau particulier dans ce plan qui peut être décrit de 2 façons : un réseau rectangulaire avec  $a' = 4,76 \text{ \AA}$  et  $b' = 5,12 \text{ \AA}$ , ou un réseau pseudo-cubique de paramètre  $a = 3,50 \text{ \AA}$  et un angle de  $85,66^\circ$  (figure IV-15).

Les analyses par DRX en mode  $\phi$ -scan du substrat indiquent que la croissance de BZN sur saphir R se fait suivant les relations :  $[010]\text{BZN} \parallel [1\bar{2}10]\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $[100]\text{BZN} \parallel [10\bar{1}1]\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des désaccords de maille dans le plan, en considérant les valeurs de  $a$  de BZN et  $2a'$ ,  $2b'$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 11 % et 3 %, respectivement (figure IV-15).

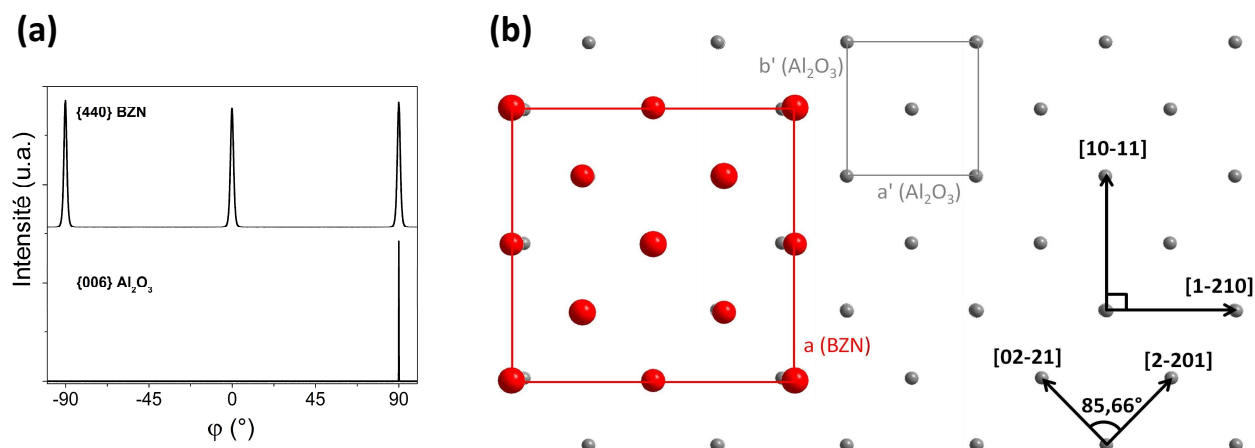


Figure IV-15 : (a) Diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scan de la réflexion  $\{440\}$  de BZN et  $\{006\}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) représentation schématique de la superposition dans le plan des réseaux métalliques de saphir R (en gris) et de BZN (en rouge).

Afin de comprendre comment le matériau BZN se condense et croît sur le substrat, des dépôts d'épaisseur très fine (avec des temps de dépôt très courts) ont été réalisés et la microstructure de ces films a été observée par MEB (figure IV-16).

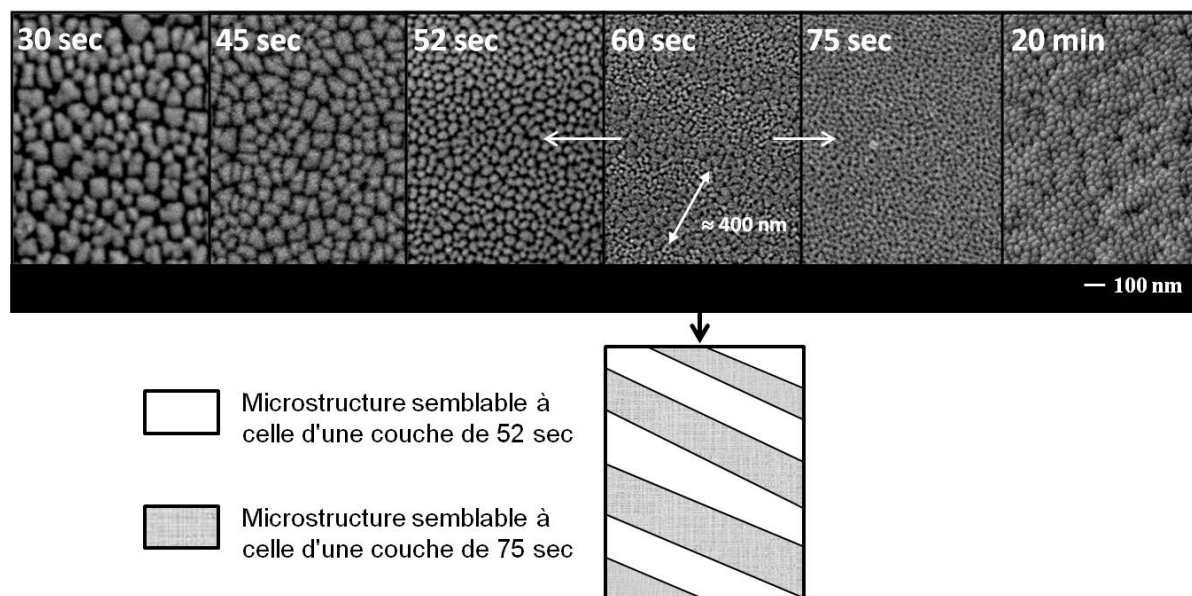


Figure IV-16 : Micrographies MEB de la surface des films de BZN déposés à 700°C sous 0,7 mbar de pression en oxygène pendant : 30, 45, 52, 60, 75 sec et 20 min (correspondant à 60, 90, 104, 120, 150 et 2400 tirs laser). Schéma de la microstructure en bande de la couche déposée pendant 60 secondes.

Après 30 secondes de dépôt, les espèces chimiques se sont condensées sur la surface du substrat formant des îlots disjoints qui ne recouvrent pas la totalité du substrat. Lorsque le temps de dépôt  $t$  augmente à 45 secondes, la surface du substrat est presque totalement recouverte d'îlots. 7 secondes plus tard ( $t = 52 \text{ sec}$ ), une couche avec des îlots de plus petite taille naît et recouvre totalement la surface. A  $t = 60 \text{ secondes}$ , une transition entre la phase de « condensation » et la croissance est observée, avec l'apparition de grains de petite taille localisés en bandes espacées d'environ 400 nm ; il est possible de distinguer les îlots observés à  $t = 52 \text{ secondes}$  entre ces bandes. Cette configuration "en bandes" pourrait être liée aux marches du substrat ayant une largeur de 450 nm avant toute étape de chauffage (figure IV-17). 15 secondes après, la phase de croissance est bien amorcée avec une couche mince possédant des cristallites de très petite taille et homogènes recouvrant la totalité de la surface. Lors de la croissance de la couche jusqu'à 500 nm ( $t = 20 \text{ min}$ ), les cristallites en surface atteignent une taille plus importante, de 37 nm. Ce type de croissance peut correspondre à une croissance en trois dimensions de type Volmer-Weber, ici en plusieurs étapes : (1) croissance d'îlots de grande taille (100-200 nm) ; (2) croissance d'îlots de taille inférieure (20-50 nm) ; (3) croissance de cristallites ( $\leq 10 \text{ nm}$ ) ; (4) croissance de la couche avec une augmentation progressive de la tailles des grains avec l'épaisseur [199].



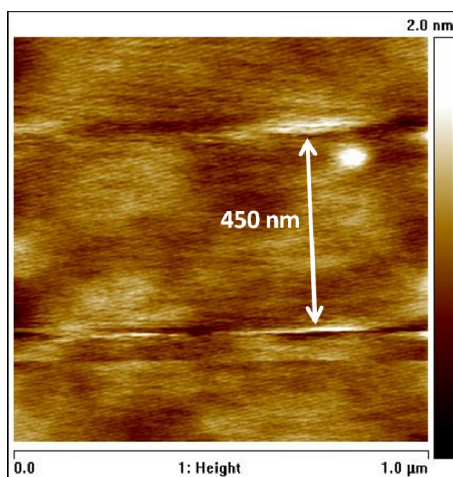


Figure IV-17 : Images AFM de la surface du substrat de saphir R, avant toute étape de chauffage, montrant la largeur des marches.

## II.5 Phénomène d'interface entre le substrat et la couche mince

Les analyses par DRX de films minces de BZN déposé sur LAO(100)<sub>PC</sub> ont montré la présence d'une autre phase qui ne correspond à aucune phase répertoriée dans le système étudié (cf. [paragraphe II.3.a](#) et [figure IV-7](#)) caractérisée par un pic situé à  $40,89^\circ$  avec une distance réticulaire de  $2,205(4) \text{ \AA}$ . Ce pic de très faible intensité, et le seul non identifié dans le diagramme DRX, peut être le plus intense d'une phase désordonnée ou celui d'une orientation privilégiée. Dans le second cas, cette phase pourrait être présente à l'interface substrat / couche mince. La formation à l'interface d'une phase secondaire peut être due à un phénomène de diffusion susceptible d'être : (1) accentué par un traitement thermique post-dépôt ; (2) réduit avec un dépôt fait à la même température mais avec un temps de dépôt nettement plus court en augmentant la fréquence.

Comme le montre la [figure IV-18](#), le traitement thermique ( $800^\circ\text{C}/10\text{h}$ ), qui avait pour but de favoriser la diffusion d'éléments entre le substrat et le film, a eu un impact sur la cristallinité de cette phase. En effet, le pic situé à  $40,9^\circ$  possède une intensité supérieure ainsi qu'une meilleure définition, avec l'apparition d'un autre pic de diffraction à  $55,33^\circ$  ( $d = 1,659 \text{ \AA}$ ) non identifié également ([figure IV-18b](#)). Le dépôt à 20 Hz pendant seulement 2 min, nous permet d'obtenir une épaisseur équivalente à un dépôt à 2 Hz pendant 20 min. La couche mince possède les mêmes caractéristiques cristallographiques que le dépôt à 2 Hz, cependant avec un temps de dépôt très court, le pic non identifié est d'intensité plus faible et moins bien

défini (une cristallinité plus faible et/ou une taille des cristallites / épaisseur plus faible). Ces deux études faites en parallèle sont en accord avec l'hypothèse d'une phase se formant à l'interface suite à une diffusion d'éléments.

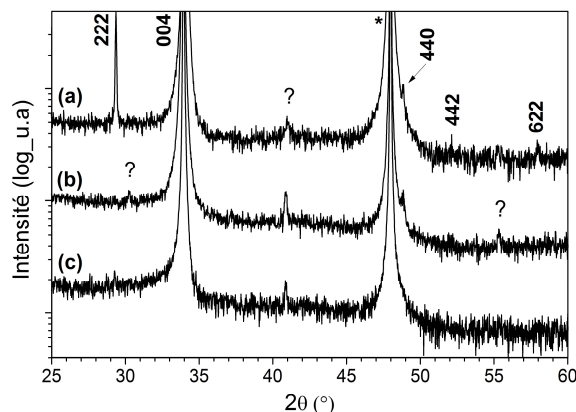


Figure IV-18 : diagramme de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  de films minces déposés sur LAO (100)<sub>pc</sub>, à 600°C à 0,7 mbar : (a) un dépôt à 20 Hz / 2 min sans recuit, (b) un dépôt à 2 Hz / 20 min avec un recuit à 800°C / 10 h et (c) un dépôt à 2 Hz / 20 min sans recuit (référence). Les pics marqués (\*) correspondent au substrat.

Afin de déceler toute trace de diffusion qui confirmerait l'hypothèse émise, des analyses SIMS ont été mises en œuvre sur un film déposé à 700°C et 0,7 mbar. Les résultats sont comparés à ceux d'un film déposé sur saphir R dans les mêmes conditions avec un temps de dépôt plus long pour lequel aucune phase secondaire n'est présente (cf. [paragraphe II.4.a](#) et [figure IV-12](#)). La [figure IV-19](#) présente les profils de concentration normalisés pour chaque élément du film et du substrat. La zone de diffusion qui est habituellement estimée entre 84 % et 16 % du signal maximum de chaque élément obtenu est représentée par les lignes en pointillés sur la figure. Dans les deux cas, la zone d'interdiffusion entre la couche mince et le substrat est évaluée à des valeurs inférieures ou égales à 25 nm. Cette zone de diffusion semble être légèrement supérieure pour le dépôt sur substrat de LAO avec une zone d'environ 26 nm contre 10 nm pour un dépôt sur un substrat de saphir R déposé avec un temps plus long (d'où une épaisseur du film plus élevée). Cette légère différence de diffusion et la présence de l'élément lanthane présent sur 12 nm dans la couche, ainsi qu'une diffusion du niobium et du zinc dans le substrat, pourrait être à l'origine de la formation de cette phase secondaire.

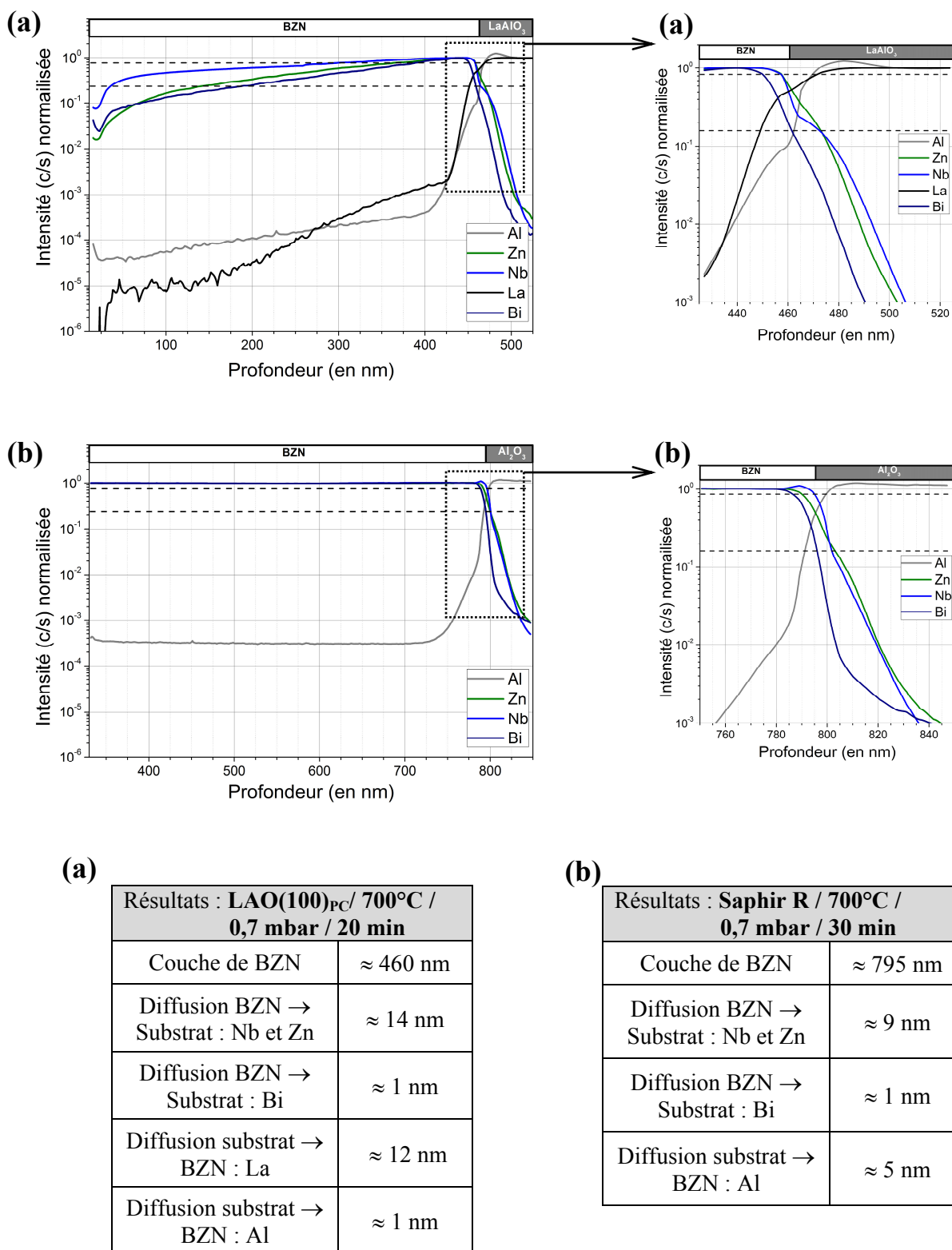


Figure IV-19 : Profils de concentration réalisés par SIMS sur des films de BZN déposés sur (a) LAO à 700°C / 0,7 mbar / 20 min, et sur (b) saphir à 700°C, 0,7 mbar pendant 30 min.

Ces résultats semblent donner des éléments de réponse sur l'origine de cette phase secondaire. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X, avant et après recuit de couches, et les analyses de profil de concentration par SIMS confirment bien la présence d'une diffusion d'éléments entre le substrat LAO et le film. Afin de pouvoir identifier avec précision la phase en question, une étude par microscopie électronique en transmission serait nécessaire.

## II.6 Films minces de pyrochlore BZN déficitaires en bismuth et zinc

Lors des premiers dépôts de BZN, avec une cible stœchiométrique classiquement utilisée dans la littérature, un déficit en bismuth et zinc dans les films a été observé (*cf.* [paragraphe II.3](#) et [II-4](#)), la composition mesurée étant  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$ . Des excès d'oxydes de bismuth et de zinc ont été introduits dans la cible, avant l'étape de frittage, afin de compenser les pertes lors du dépôt : un excès en pourcentage molaire de 0 à 10 % pour  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de 0 à 40 % pour  $\text{ZnO}$ . Les différentes compositions de la pyrochlore qu'il est possible d'obtenir dans les films issus des cibles contenant différents excès de bismuth ou zinc sont répertoriées dans le [tableau IV-4](#). Les compositions obtenues sont comprises entre la phase pyrochlore  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,2}$  avec une cible dite "stœchiométrique" et la phase dite "stœchiométrique"  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,9}$  avec une cible contenant 10 %<sub>mol.</sub> d'excès en bismuth et 40 %<sub>mol.</sub> de zinc.

Excès en Bi (% mol.)	Excès en Zn (% mol.)	Composition de la couche mince de BZN
0 %	0 %	$\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$
	20 %	$\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$
	40 %	$\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$
10 %	0 %	$\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$
	20 %	$\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,7}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$
	40 %	$\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$

Tableau IV-4 : Composition des films minces de BZN obtenus avec des cibles enrichies avec différents pourcentages de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) et de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

Les diagrammes de DRX de films minces de trois compositions déposés à 600°C et 0,3 mbar sur substrat de LAO sont présentés sur la figure IV-20. Quelle que soit la composition, seuls les pics de diffraction correspondant à la phase cubique BZN sont détectés avec une orientation privilégiée (100). La détermination du paramètre de maille hors du plan conduit pour la composition  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  à 10,528(4) Å, à 10,523(4) Å pour  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  et enfin à 10,507(4) Å pour  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  ("stœchiométrique"). L'augmentation de la teneur en bismuth ou en zinc est associée à une diminution du paramètre et/ou du volume de la maille, cette diminution étant nettement plus marquée dans le cas du bismuth. Wither *et al.* ont déterminé que le déficit en zinc dans la pyrochlore n'était présent que sur le site A, c'est-à-dire celui du bismuth [168]. L'ion zinc ayant un rayon ionique inférieur (0,9 Å) à celui par du bismuth (1,17 Å), l'insertion de zinc dans ce site ne semble pas affecter le volume de la maille. Par ailleurs, si on suppose un matériau électriquement neutre, l'insertion de  $\text{Bi}^{3+}$  s'accompagnant de l'insertion d' $\text{O}^{2-}$  peut modifier les distances, en réduisant la force d'attraction coulombienne entre cations et anions [184], et donc en réduisant le volume de la maille.

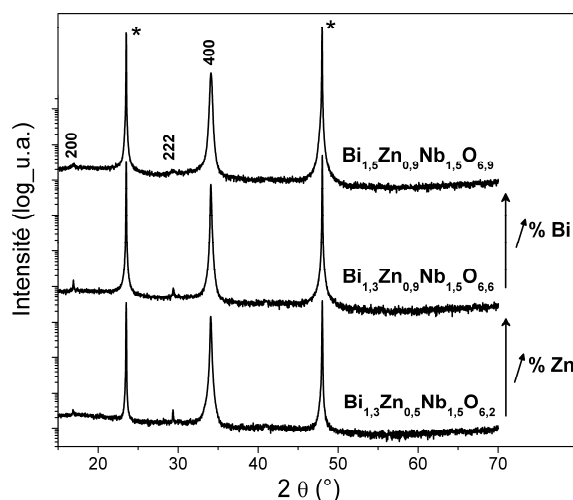


Figure IV-20 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ -2 $\theta$  de films minces déposés sur LAO à 600°C avec 0,3 mbar en  $\text{O}_2$  et des cibles enrichies ou non en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et ZnO conduisant à des couches de compositions :  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  /  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  /  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$ . Les pics marqués (\*) correspondent au substrat.

Une étude sur le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en massif, publiée en 2005 [200], a permis d'établir un pseudo-diagramme de phase et de définir un domaine de stabilité de la phase cubique pyrochlore (tableau IV-5 et figure IV-21). Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en couches minces à cette étude, nos compositions ont été recalculées en

utilisant la même formulation  $\text{Bi}_{3+y}\text{Zn}_{2-x}\text{Nb}_{3+y}\text{O}_{14-\delta}$  (uniquement valide pour la symétrie cubique) et répertoriées dans le tableau IV-5 et la figure IV-21. La pyrochlore BZN déposée en couches minces sur LAO, possède un domaine de stabilité de la structure dans sa phase cubique qui s'étend vers des compositions plus déficitaires en zinc et bismuth que le matériau massif.

Cette étude montre bien l'intérêt de contrôler la composition des couches minces lors de dépôts de la phase cubique BZN utilisant la technique de dépôt par ablation laser pulsé. En effet, très peu de différences sont visibles par diffraction de rayons X avec seulement une légère modification du volume de la maille avec un déficit en zinc ou bismuth tout en gardant la même symétrie et le même groupe d'espace.

N°	$\text{Bi}_{3+y}\text{Zn}_{2-x}\text{Nb}_{3+y}\text{O}_{14-\delta}$			$\text{Bi}_{1,5-z}\text{Zn}_{0,92-w}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	Ref.
	Composition	x	y	Composition	
1	$\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_3\text{O}_{14-\delta}$	0,16	0	$\text{Bi}_{1,50}\text{Zn}_{0,92}\text{Nb}_{1,50}\text{O}_{7-\delta}$	[167]
2	$\text{Bi}_{3,12}\text{Zn}_{1,84}\text{Nb}_{2,88}\text{O}_{14-\delta}$	0,16	0,12	$\text{Bi}_{1,63}\text{Zn}_{0,96}\text{Nb}_{1,50}\text{O}_{7-\delta}$	[200]
3	$\text{Bi}_{3,14}\text{Zn}_{1,69}\text{Nb}_{2,86}\text{O}_{14-\delta}$	0,31	0,14	$\text{Bi}_{1,65}\text{Zn}_{0,89}\text{Nb}_{1,50}\text{O}_{7-\delta}$	
4	$\text{Bi}_{2,89}\text{Zn}_{1,69}\text{Nb}_{3,11}\text{O}_{14-\delta}$	0,31	-0,11	$\text{Bi}_{1,40}\text{Zn}_{0,82}\text{Nb}_{1,50}\text{O}_{7-\delta}$	
5	$\text{Bi}_{2,93}\text{Zn}_{2,04}\text{Nb}_{3,07}\text{O}_{14-\delta}$	-0,04	-0,07	$\text{Bi}_{1,43}\text{Zn}_{0,96}\text{Nb}_{1,50}\text{O}_{7-\delta}$	
6	$\text{Bi}_{2,79}\text{Zn}_{1,07}\text{Nb}_{3,21}\text{O}_{14-\delta}$	0,93	-0,21	$\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	Cette étude
7	$\text{Bi}_{2,79}\text{Zn}_{1,50}\text{Nb}_{3,21}\text{O}_{14-\delta}$	0,50	-0,21	$\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	
8	$\text{Bi}_{2,79}\text{Zn}_{1,93}\text{Nb}_{3,21}\text{O}_{14-\delta}$	0,07	-0,21	$\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	
9	$\text{Bi}_3\text{Zn}_1\text{Nb}_3\text{O}_{14-\delta}$	1	0	$\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	
10	$\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,40}\text{Nb}_3\text{O}_{14-\delta}$	0,60	0	$\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,7}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	
11	$\text{Bi}_3\text{Zn}_{1,80}\text{Nb}_3\text{O}_{14-\delta}$	0,20	0	$\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$	

*Tableau IV-5 : Compositions de la phase cubique BZN sur matériau massif et sur couche mince déposée par PLD à 600°C et 0,3 mbar et reportées sur le pseudo-diagramme de phase partiel (figure IV-21).*

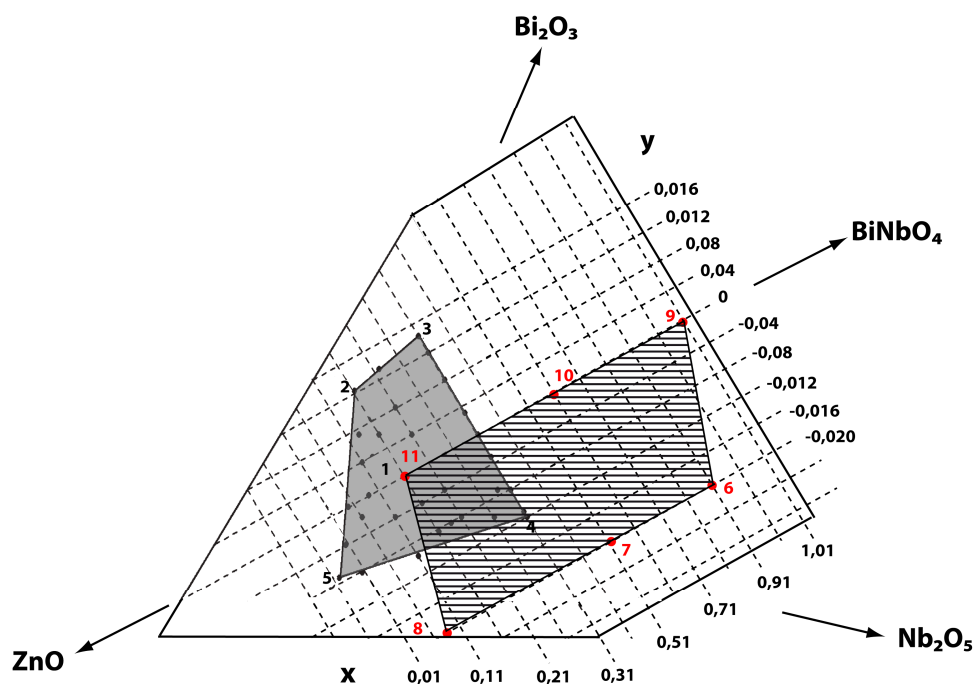


Figure IV-21 : Pseudo-diagramme de phase partiel du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Zn-Nb}_2\text{O}_5$  dans  $\text{Bi}_{3+y}\text{Zn}_{2-x}\text{Nb}_{3+y}\text{O}_{14-\delta}$  construit à partir des références [167, 200] et de ce travail. Les domaines de stabilité de la phase cubique pyrochlore BZN sont représentés pour le matériau massif [167, 200] (en gris), pour les couches minces déposées par PLD sur LAO à 600°C à 0,3 mbar en oxygène [cette étude] (en hachuré).

### III. Films minces déposés par CSD

Le principe de dépôt par voie chimique en solution, pour le matériau BZN, est très proche de celui décrit dans le chapitre II § I-2 pour le matériau KTN. La synthèse des résines est inspirée de la synthèse de poudres de BZN [201-202] et de l'étude en couches minces déposées sur silice, quartz et Pt/.../Si(100) [203] publiées par S. Zanetti *et al.*. La première étape consiste à mettre en solution les différents précurseurs dans les proportions stoechiométriques : l'oxalate de niobium et d'ammonium (CBMM) dans la solution d'acide citrique (acide citrique monohydraté, ACROS), les oxydes de bismuth (Alfa Aesar, 99 %) et de zinc (Alfa Aesar, 99,5 %) séparément dans 5-10 ml d'acide nitrique dilué auxquels on ajoute les solutions d'acide citrique correspondantes. Les solutions de citrates sont ensuite mélangées et le pH ajusté à 9-10 par ajout d'un agent chélatant (éthylène diamine) pour enfin ajouter l'éthylène glycol (agent polymérisant). Le rapport molaire (acide citrique / cation) est fixé à 3 et celui (éthylène glycol / acide citrique) est fixé à 4 (soit à 60/40 en massique). Enfin la polymérisation est activée par chauffage de la solution à 90°C pendant environ 3 h. Une résine de haute viscosité (150 cP) est obtenue après l'étape de condensation, dont la viscosité pourra ensuite être diminuée et ajustée par simple ajout d'eau.

#### III.1 Influence de la température de cristallisation sur les caractéristiques des films déposés sur LaAlO<sub>3</sub>(100)<sub>PC</sub> et saphir R

##### III.1.a *Caractérisations structurales*

Les couches minces de BZN ont été déposées par *spin coating* (1000 rpm / 3 sec suivi de 3000 rpm / 10 sec) sur deux substrats : LaAlO<sub>3</sub>(100)<sub>PC</sub> et saphir R d'une taille de 10x10 mm<sup>2</sup> à partir d'une résine de composition Bi<sub>1,5</sub>Zn<sub>0,9</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>7-8</sub> avec une viscosité proche de 25 cP. Afin d'obtenir une épaisseur de film suffisante pour toutes les analyses souhaitées, les couches minces sont déposées en plusieurs cycles. Un cycle comprend 4 étapes successives : (1) le dépôt par *spin coating* du film qui est ensuite (2) figé sur plaque à 300°C pendant 30 secondes. Les couches minces subissent enfin deux étapes de traitements thermiques : (3) la calcination à 300°C pendant 4 heures et (4) la cristallisation à différentes



températures pendant 2 heures. Le dépôt avec un seul cycle conduit à des épaisseurs relativement faibles comprises entre 20 et 100 nm selon le matériau et les conditions de dépôt utilisées. Dans le cas présent, l'épaisseur finale mesurée sur les micrographies MEB de la section transverse de l'échantillon constitué d'un films déposé en deux cycles est d'environ 120 nm (soit 60 nm par cycle). Les analyses EDS effectuées sur ces échantillons ont permis de déterminer la composition de la couche,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$ , qui correspond à la phase dite stoechiométrique. Les films (recuits jusqu'à 725°C) ne présentent donc aucun déficit cationique, contrairement à ceux réalisés par PLD.

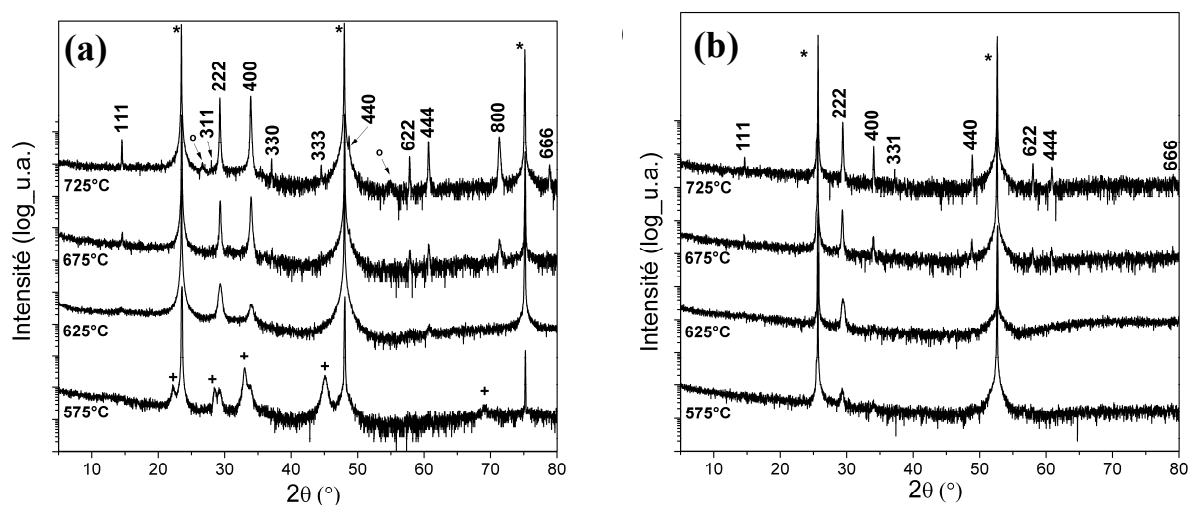


Figure IV-22 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  de films minces déposés sur (a) LAO et (b) saphir R ayant subi des traitements thermiques à différentes températures (575, 625, 675 et 725°C). Les pics marqués (\*) correspondent au substrat et ceux marqués (+ et o) correspondent à des phases non identifiées.

La figure IV-22 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films minces déposés sur substrat de LAO et sur saphir R ayant subi des traitements thermiques de cristallisation à différentes températures (575, 625, 675 et 725 °C). Le tableau IV-6 présente un récapitulatif des proportions de chaque orientation et de la qualité d'ordre hors du plan et, le cas échéant, dans le plan de chaque film. Le calcul des proportions est imprécis, en raison de l'intensité faible des pics de diffraction mais permet de comparer d'une manière qualitative les films entre eux.

Sur le substrat de LAO, la température a un impact sur la cristallisation de la phase pyrochlore cubique (indexée sur le diagramme). Toutefois le même paramètre de maille de 10,536(8) Å est obtenu pour tous les films (figure IV-22a). En effet, à 575°C, la phase

pyrochlore commence à cristalliser avec l'apparition de deux faibles pics de diffraction, mais la présence de pics plus intenses correspondant à une phase non identifiée sont aussi mis en évidence. Cette phase intermédiaire formée lors de la synthèse de la phase cubique pyrochlore a été également observée par Zanetti *et al.*, lors de la synthèse de la phase orthorhombique  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_7$  [202]. A 625°C, seule la phase pyrochlore est présente avec une croissance aléatoire des grains. Après un traitement thermique à 675°C, la proportion de l'orientation (100) augmente légèrement pour atteindre environ 65 % avec l'apparition d'une autre orientation (110) dans les mêmes proportions que l'orientation (111) de l'ordre de 16 à 17 %. Un traitement thermique à plus haute température (725°C) conduit à une couche constituée de la phase cubique pyrochlore et une phase secondaire en très faible quantité. Lorsque la température de traitement thermique augmente de 625°C à 725°C, les pics de diffraction deviennent mieux définis et plus intenses en raison d'une augmentation de la taille des grains et / ou d'un meilleur état de cristallisation.

Conditions de dépôt Substrat	Température de cristallisation	Proportion d'orientation			Qualité d'ordre de l'orientation majoritaire	
		(100)	(110)	(111)	Hors du plan ( $\Delta\omega$ )	Dans le plan ( $\Delta\phi$ )
BZN(100) /LAO	725°C	65 %	10 %	20 %	0,6°	0,5°
	675°C	65 %	15 %	15 %	0,5°	0,6°
	625°C	60 %	-	40 %	0,4°	1,5°
	525°C	-				
BZN(111) /Saphir R	725°C	15 %	30 %	50 %	0,3°	-
	675°C	15 %	30 %	55 %	0,4°	-
	625°C	50 %	-	50 %	0,3°	-
	525°C	-				

Tableau IV-6 : Récapitulatif des caractéristiques structurales (orientation et qualité d'ordre) des couches minces de BZN déposées par CSD sur LAO et saphir R et ayant subi un traitement thermique à différentes températures (575, 625, 675, 725°C).

Un ordre dans le plan a été observé sur les échantillons déposés entre 625°C et 725°C, avec une qualité d'ordre qui augmente pour l'orientation (100) et des valeurs de  $\Delta\omega = 0,5^\circ$  et  $\Delta\phi = 0,6^\circ$  pour une température de 675°C. Les couches minces déposées sur LAO par CSD possèdent globalement des caractéristiques structurales et d'orientation semblables aux échantillons déposés par PLD.

Dans le cas de films minces déposés sur saphir R, quelle que soit la température de traitement thermique utilisée, seule la phase cubique pyrochlore est présente avec un paramètre de maille de 10,533(8) Å, (figure IV-21b). Comme pour le cas des films minces sur LAO, les pics de diffraction sont mieux définis et plus intenses à hautes températures. Par contre, une compétition entre plusieurs orientations ((111), (100) et (110)) est observée. En effet, suivant la température de traitement utilisée, les proportions de chaque orientation sont différentes. Cependant, seule l'orientation (111) possède une dispersion angulaire autour de l'axe de croissance faible ( $< 1^\circ$ ) sans avoir d'ordre dans le plan et donc caractéristique d'une croissance texturée.

### III.1.b Caractérisations microstructurales et chimiques

La figure IV-23 présente les micrographies de la surface de chaque film. De grandes similitudes sont observées entre les microstructures des films déposés sur LAO et saphir R. Une augmentation de la taille des grains est associée à une augmentation de la température. En effet, la couche sur saphir R ayant subi un traitement thermique à 575°C possède des grains de très petite taille ( $\varnothing < 10$  nm) et celle ayant subi un traitement thermique à 725 °C possède des grains d'environ 100 nm. Ces résultats confirment les analyses par DRX qui ont montré un affinement des pics de diffraction quand la température augmente.

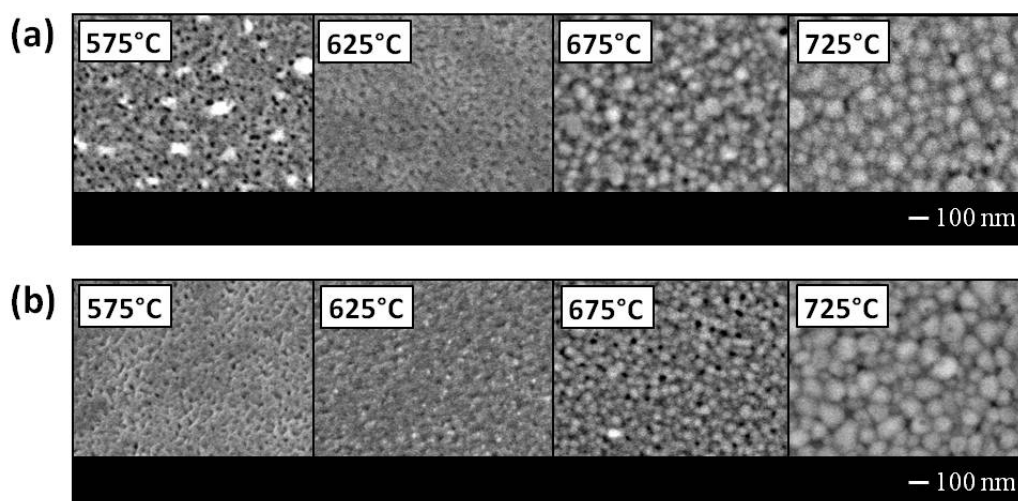


Figure IV-23 : Micrographies MEB de la surface des films de BZN déposés sur (a) LAO et (b) saphir R et ayant subi un traitement thermique à différentes températures (575, 625, 675 et 725 °C).

Sur le substrat de LAO, la même évolution peut être observée pour des températures de traitement thermique entre 625 et 725°C avec une taille de grain qui augmente d'environ 50 à 130 nm (figures IV-23a et IV-24). Comparé aux films déposés sur saphir R dans les mêmes conditions, le film sur LAO, ayant subi un traitement thermique de 575°C, est composé d'un mélange de grains de formes et de tailles différentes. Cette différence peut s'expliquer par la présence de phases secondaires mises en évidence par DRX sur LAO à cette température.

Des analyses par AFM ont été menées sur deux échantillons afin d'estimer et comparer la rugosité des couches déposées par CSD à celles obtenues par PLD. Les films déposés sur LAO par PLD, à 600°C et 700°C avec 0,3 mbar O<sub>2</sub>, ont montré des rugosités de 3,5 et de 5 nm (mesurée sur 5 µm<sup>2</sup>), respectivement. Les résultats AFM des films déposés sur LAO par CSD avec un traitement thermique à 625 et 725°C sont présentés sur la figure IV-24. L'utilisation d'une température de 625°C permet d'obtenir une couche composée de grains homogènes de forme sphérique avec une taille variant entre 45 et 65 nm et une rugosité de surface faible de 2,8 nm (mesurée sur 5 µm<sup>2</sup>). Une augmentation de la température de traitement de 100°C permet d'avoir une couche composée de grains de formes variables et de taille allant de 100 à 130 nm avec une rugosité de surface de 7,8 nm (mesurée sur 5 µm<sup>2</sup>). La rugosité des films minces déposés par CSD et par PLD est proche et du même ordre de grandeur avec une valeur légèrement supérieure pour le film déposé par CSD traité à 725°C.

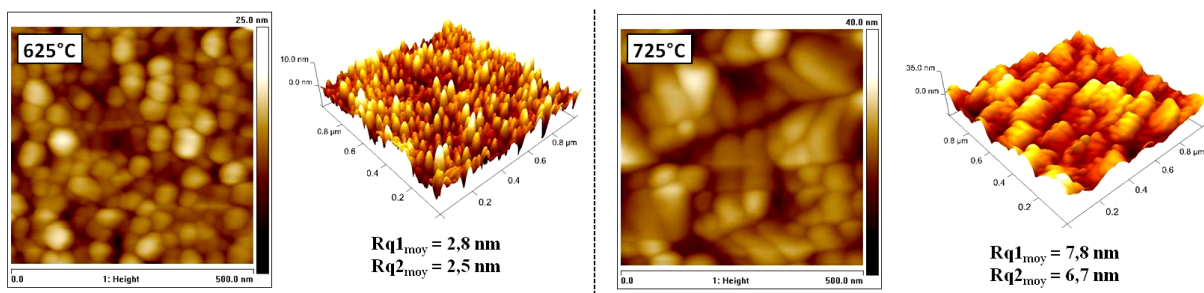


Figure IV-24 : Images AFM de la surface des films déposés sur substrat de LAO ayant subi un traitement thermique à 625 et 725°C. Mesures à différentes échelles : Rq1 (mesure sur 5 µm<sup>2</sup>) et Rq2 (mesure sur 1 µm<sup>2</sup>).

### Pyrochlore déficitaire

Ayant obtenu des phases très déficitaires de BZN par ablation laser, nous avons décidé de déposer, par CSD, des films de BZN de composition Bi<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,5</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>7-δ</sub>. Les couches

minces ont été déposées en deux cycles, dans les mêmes conditions que les films présentés dans la partie précédente, et cristallisés à 675°C pendant 2 heures. Les analyses par diffraction des rayons X ont révélé la présence de l'oxyde  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et de la phase pyrochlore " $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-8}$ ". Ceci montre bien que la PLD permet d'obtenir des phases difficilement accessibles par des méthodes classiques. En effet, par ablation laser pulsé, les températures, les pressions, et la grande énergie des particules permettent dans notre cas de stabiliser des structures pyrochlores BZN très déficitaires, contrairement à la voie CSD, aux conditions plus douces et plus proches d'un équilibre thermodynamique.

### III.2 Dépôt sur des substrats de grande surface : optimisation des conditions de dépôt

La technique de dépôt par CSD est une méthode qui permet de déposer des films minces sur une grande surface. Cependant pour chaque taille de substrat, les conditions de dépôt doivent être adaptées. En effet, de nombreux paramètres interviennent afin d'obtenir un film mince avec une bonne qualité structurale, une épaisseur homogène et sans défaut microscopique ou macroscopique. Les substrats de grande surface, choisis pour cette étude, ont été des substrats issus d'un wafer de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , qui ont été découpés afin d'obtenir des substrats de la taille désirée (20x20 mm<sup>2</sup>). La résine de BZN utilisée est une résine dont la viscosité a été ajustée à 30 cP (une viscosité comprise entre 20 et 30 cP est classiquement utilisée au sein du laboratoire pour le dépôt par CSD et ne montre pas de différence notable au niveau des films).

#### *III.2.a Influence des conditions de dépôts (spin coater)*

Comme expliqué dans le chapitre II § I-2, la qualité du film déposé dépend de nombreux paramètres dont ceux directement liés à la configuration du *spin coater*. En effet, la vitesse et le temps de rotation sont des paramètres qui nécessitent d'être optimisés afin d'obtenir un film d'une épaisseur homogène et sans défaut ponctuel. Habituellement, les conditions de dépôt standard, sur un substrat d'une taille 10 x10 mm<sup>2</sup> et une résine de viscosité d'environ 25 cP, nécessitent deux étapes : la première avec une rotation de 1000 rpm / 3sec, et

l'autre à plus haute vitesse (3000 rpm) pendant un temps plus élevé (10 à 20 sec). De mauvaises conditions de dépôt conduisent à des films avec des épaisseurs inhomogènes et des défauts macroscopiques visibles à l'œil nu. Une vitesse de rotation ou un temps de rotation trop élevé impliquera des zones du substrat non recouverte par la matière (évacuation de la résine trop importante). Inversement, une vitesse trop lente ou un temps de rotation trop faible peut engendrer des zones avec un surplus de matière. Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser la vitesse de dépôt et le temps de rotation de la seconde étape du *spin coater*.

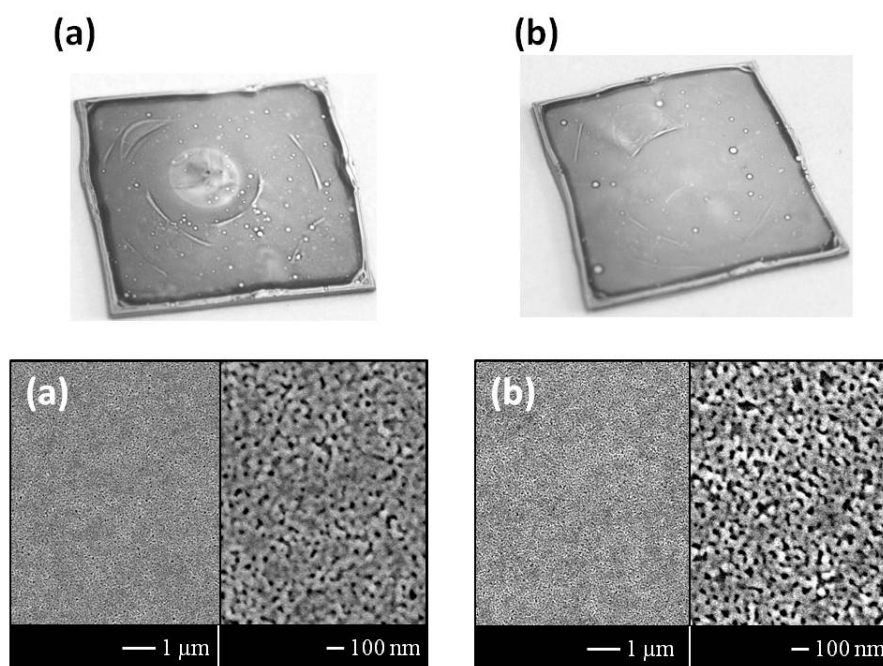


Figure IV-25 : Photographies et micrographies MEB de la surface des films minces de BZN déposés sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  utilisant une vitesse de 3000 rpm et un temps de rotation de (a) 10 sec et (b) 30 sec.

Des films de BZN ont été déposés avec deux cycles de dépôt en utilisant des temps de rotation différents pour le *spin coating* (10 et 30 sec), les trois étapes suivantes pour figer le film ( $300^\circ\text{C}$  / 30 sec), puis la calcination ( $300^\circ\text{C}$  / 4h) et enfin la cristallisation ( $675^\circ\text{C}$  / 2h) restent les mêmes. Selon le temps de rotation utilisé, la couche mince possède un aspect macroscopique différent. Des petits défauts ponctuels présents sur les films minces perturbant l'évacuation de la résine sont issus d'un mauvais état de surface du substrat (poussières, imperfections ...). La couche mince déposée avec un temps court (10 sec) possède une zone centrale avec un surplus de matière (figure IV-25a). Un temps de rotation de 30 secondes permet d'évacuer le surplus de matière, présent initialement, tout en laissant une couche

homogène en épaisseur visible par une couleur uniforme sur toute la surface du film. A plus petite échelle (clichés MEB, [figure IV-25](#)), les couches minces sont toutes deux constituées d'un réseau de grains liés entre eux laissant apparaître une porosité non négligeable de la couche. Une légère variation entre les films peut être observée avec une porosité plus importante pour le dépôt avec 30 secondes de rotation. Des dépôts ont aussi été effectués avec différentes vitesses de rotation (3000 rpm et 4000 rpm), cependant, aucune variation significative n'a été observée lors du changement de ce paramètre. En conséquence, le temps de rotation du substrat par *spin coating* semble être un des paramètres à optimiser lorsque la taille du substrat varie.

Pour la suite de l'optimisation des dépôts sur grande surface, les conditions utilisées pour le *spin coater* ont été fixées à 1000 / 3 sec et 3000 / 30 sec afin d'obtenir un dépôt homogène sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si de 20x20 mm<sup>2</sup>. Comme cité précédemment, le temps de rotation optimal pour un dépôt sur une surface de 10x10 mm<sup>2</sup> est compris entre 10 et 20 secondes. Pour les substrats de 20x20 mm<sup>2</sup>, le temps de rotation devra être compris entre 30 et 40 secondes afin d'avoir des couches minces avec des caractéristiques très proches.

Ces différents paramètres (viscosité et temps de rotation) sont à réadapter pour chaque substrat (mouillabilité), selon la taille (plus le substrat est grand et plus le temps de rotation s'allonge), et le matériau à déposer (résine de composition différente et donc une adhérence différente sur le substrat).

### *III.2.b Influence de la viscosité et du processus de croissance*

Les films minces déposés par voie chimique en solution (CSD) ont généralement une porosité plus importante que ceux obtenus par d'autres méthodes, notamment celles utilisant des plasmas ou des dépôts sous vide. De plus, la CSD nécessite plusieurs cycles de dépôt afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée conduisant à une couche finale plus ou moins dense. Des films minces de BZN déposés sur substrat de SiO<sub>2</sub>/Si(100) (20x20 mm<sup>2</sup>) ont été analysés par ellipsométrie spectroscopique après chaque cycle de dépôt, afin de suivre le processus de densification lors de la succession des cycles. Les résines de BZN ayant une viscosité de 25 et 56 cP ont été déposées, en quatre cycles, par *spin coating* avec une vitesse et un temps de rotation fixé à 1000 rpm / 3 sec suivi de 3000 rpm / 40 sec. Pour chaque cycle, les couches

minces subissent les étapes ((3) et (4)) de traitements thermiques suivantes : calcination ( $300^{\circ}\text{C}$  / 4h) et cristallisation ( $675^{\circ}\text{C}$  / 2h).

Les mesures par ellipsométrie spectroscopique sont effectuées en cinq points différents sur une diagonale du substrat en partant du centre vers l'extérieur. Le modèle utilisé, lors de l'analyse des données, est un modèle composé : (1) du substrat (connu) ; (2) d'une couche mince décrite par un modèle de Cauchy transparent (*cf.* chapitre II §-IV.3) contenant un pourcentage de vide (porosité) ; (3) et d'une couche de rugosité (50 % vide plus 50 % de la couche). L'épaisseur de la couche mince est estimée par ellipsométrie spectroscopique après chaque cycle et pour comparaison mesurée sur les micrographies MEB de la section transverse de l'échantillon à la fin des quatre cycles.

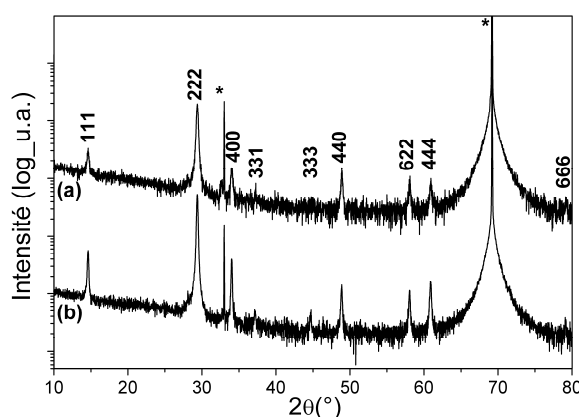


Figure IV-26 : Diagrammes de DRX, en mode  $\theta$ - $2\theta$ , des films minces déposés sur substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  ( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ) à partir d'une résine de viscosité de (a) 25 et de (b) 56 cP (caractérisations effectuées après 4 cycles de dépôt).

Tous les films, uniquement composés de la phase pyrochlore cubique avec un paramètre de maille de  $10,531(8) \text{ \AA}$ , sont polycristallins (figure IV-26). La valeur du paramètre de maille est légèrement inférieure à celle du matériau massif synthétisé par voie solide – solide haute température ( $a = 10,556 \text{ \AA}$ ) [29]. La microstructure des couches minces change selon la viscosité de la résine déposée. En effet, l'utilisation d'une résine de viscosité de 25 cP permet d'obtenir une couche lisse et dense pour laquelle il est difficile de distinguer les grains (figure IV-27a), tandis qu'une viscosité de 56 cP conduit à une couche moins dense et légèrement plus rugueuse constituée de grains d'environ 50 nm avec une légère porosité (figure IV-27b). Les épaisseurs mesurées sur les clichés MEB sont de 85 nm et de 170 nm pour les couches déposées à partir d'une résine de 25 cP et de 56 cP, respectivement.



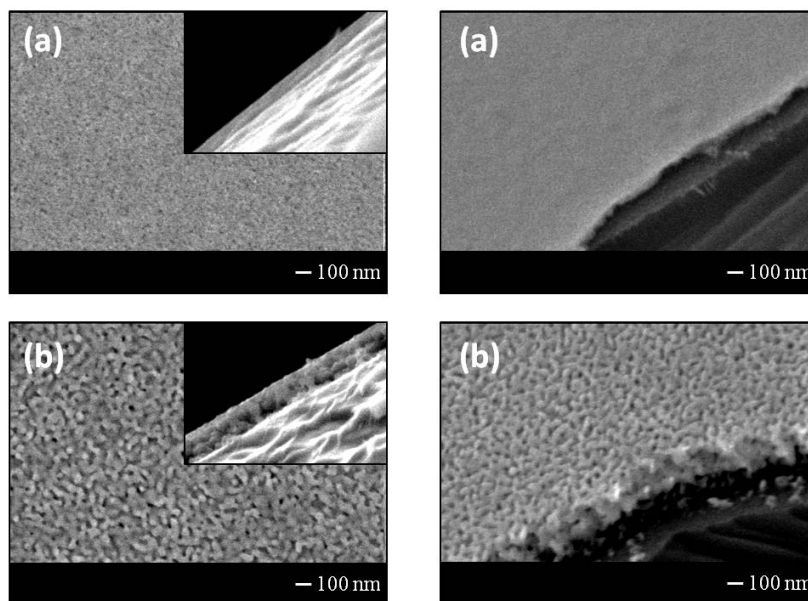


Figure IV-27 : Micrographies MEB de la surface à 0°, 45° et 90° des films de BZN sur substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  déposés à partir d'une résine de viscosité (a) 25cP et (b) 56 cP ; après 4 cycles de dépôt (traitements thermiques : 300°C / 4h + 675°C / 2h).

Les figures IV-28a/b présentent les résultats déduits des mesures effectuées en cinq points après chaque cycle de dépôt par ellipsométrie spectroscopique. Les couches minces présentent un indice de réfraction à 630 nm de 2,35 qui est en accord avec la littérature [204-205] et très proche du matériau massif (2,4) [204, 206]. Quelle que soit la viscosité de la résine utilisée, le premier cycle conduit à une couche de BZN relativement poreuse (20 - 25 % vol.) (figures IV-28c/d). L'épaisseur de la première couche dépend fortement de la viscosité avec une épaisseur deux fois plus importante pour une viscosité doublée. La couche déposée lors du second cycle va recouvrir la première tout en comblant les pores accessibles de la couche sous-jacente. L'épaisseur finale du film, après deux cycles, est donc inférieure au double de la première avec une porosité de l'ensemble diminuée. Une étude publiée en 2001 sur le dépôt par *dip coating* de films de  $\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$  à partir de résines de viscosités différentes montre une évolution de l'épaisseur semblable en fonction du nombre de cycles [207]. Dans notre étude, le processus de dépôt semble être décomposé en plusieurs étapes : le dépôt d'une couche poreuse (1<sup>er</sup> cycle) qui se retrouve densifiée au cycle suivant et recouverte d'une couche supérieure de même porosité que celle du premier cycle, et ainsi de suite. En conséquence, plus le nombre de cycles augmente, plus le volume de matière dense par rapport à la dernière couche déposée (poreuse) sera important, ce qui conduit à une

porosité globale proche de zéro. Suivant la viscosité utilisée, le nombre de cycles afin d'atteindre une porosité finale proche de zéro est différent.

Les épaisseurs estimées par MEB sont en accord avec celles qui sont déduites des résultats des analyses par ellipsométrie spectroscopique. Cependant la viscosité influe sur l'homogénéité de l'épaisseur à différents points de la diagonale du substrat. En effet, dans ces conditions de dépôt, la résine ayant une viscosité de 25 cP conduit à des films avec une variation absolue de l'épaisseur du film de  $\pm 2$  nm contre  $\pm 12$  nm en utilisant une résine de 56 cP. Néanmoins, les conditions du *spin coater* utilisées sont celles qui ont été optimisées pour l'utilisation d'une résine ayant une viscosité d'environ 25 cP. Pour une résine de 56 cP, afin d'obtenir des films avec une épaisseur homogène, il serait probablement nécessaire de réoptimiser les conditions du *spin coater*.

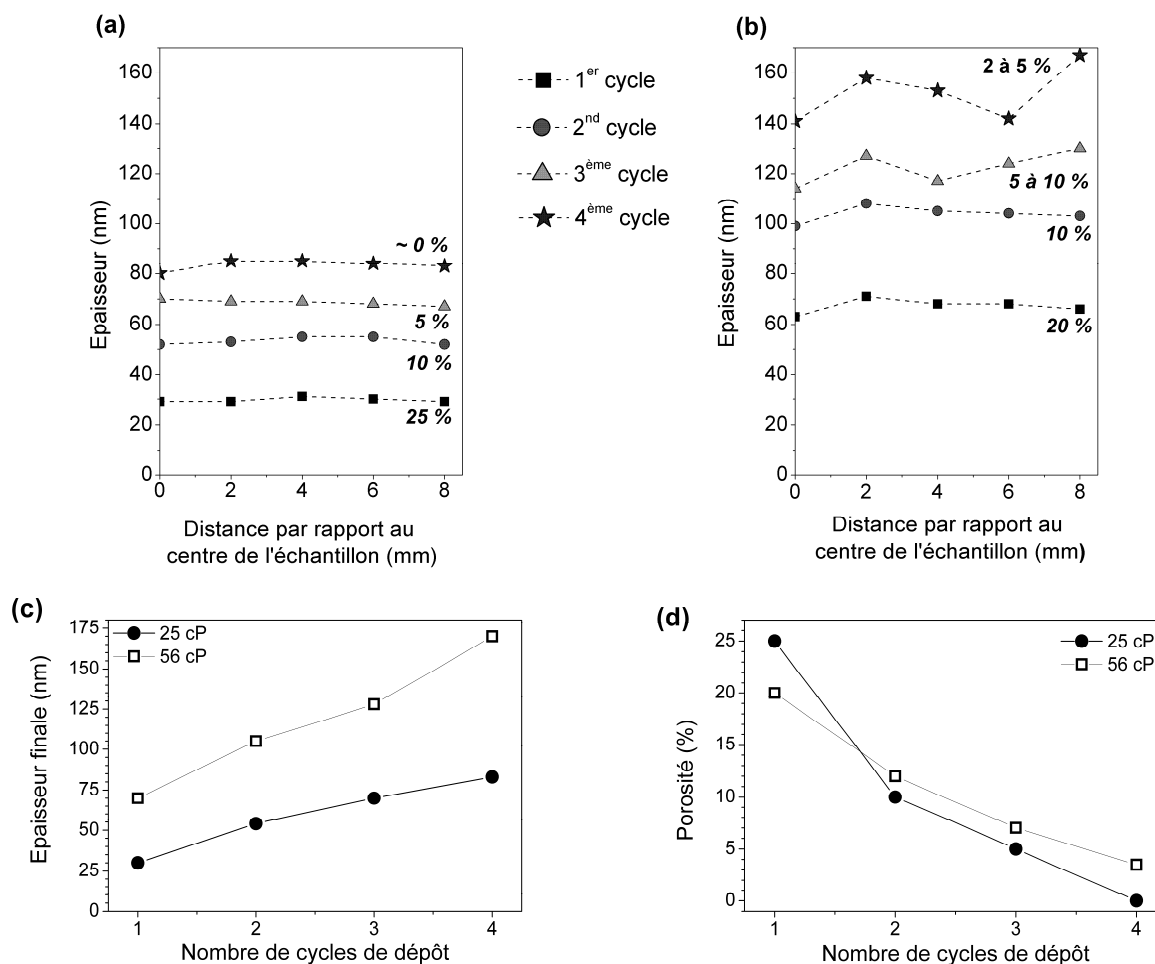


Figure IV-28 : Evolution de l'épaisseur et de la porosité (%) de films déposés à partir d'une résine de (a) 25 cP et de (b) 56 cP ; mesurés en cinq points du centre (0 mm) de l'échantillon jusqu'à l'extérieur (8 mm) à chaque cycle de dépôt.

(c) Epaisseur finale et (d) porosité finale du film en fonction du nombre de cycles de dépôt pour des films déposés à partir de deux viscosités (25 cP et 56 cP).

## IV. Caractérisations physiques des films minces de BZN déposés par PLD

### IV.1 Effet de l'épitaxie sur les caractéristiques diélectriques

Des mesures des propriétés diélectriques à basses fréquences ont été effectuées sur des couches minces déposées sur des électrodes de Pt : Pt(111) – texturé /TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) et Pt(111) – épitaxié / saphir R. L'ensemble Pt(111) – texturé / TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) est un produit commercial de marque Crystal, alors que (Pt(111) / saphir R) est réalisé au laboratoire en déposant du platine par pulvérisation cathodique sur un substrat de saphir R.

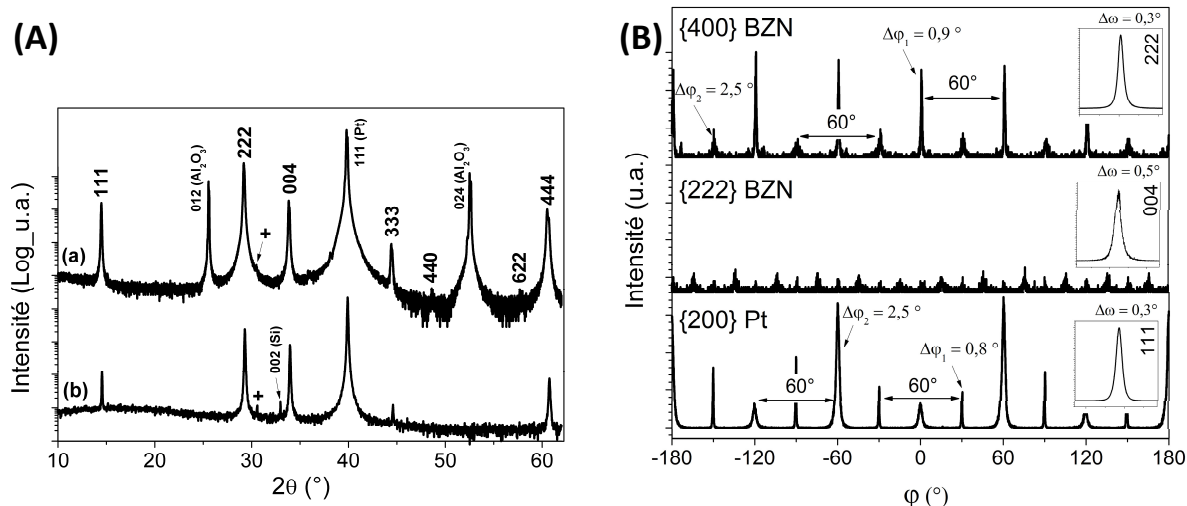


Figure IV-29 : (A) Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des films minces déposés à 700°C sous 0,3 mbar en O<sub>2</sub> sur (a) Pt(111)/saphir R et (b) Pt(111)/Si(100) ; les pics marqués (+) correspondent à BiNbO<sub>4</sub> ;

(B) diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scan de la réflexion {004} de BZN, {222} de BZN, et {200} du Pt, ainsi que les  $\omega$ -scans correspondant aux orientations (111) de BZN, (100) de BZN et (111) du Pt, respectivement.

Les couches minces de BZN sont ensuite déposées dans des conditions identiques sur les deux électrodes, à une température de 700°C et sous une pression en oxygène de 0,3 mbar. Les diagrammes de DRX confirment la présence de la phase pyrochlore avec deux orientations préférentielles des cristallites suivant les plans (111) et (100) (figure IV-29A). La phase BiNbO<sub>4</sub> précédemment observée sur LAO dans ces conditions de dépôt est détectée dans de très faibles proportions. Le type de croissance est directement corrélé à celui de

l'électrode avec un film texturé sur Pt(111)-texturée/Si(100) et une croissance épitaxiale de BZN sur Pt(111)-épitaxiée/saphir R (figure IV-29B). Le tableau IV-7 donne un récapitulatif des caractéristiques structurales des films (orientation, proportion et qualité d'ordre).

Substrat	Proportion d'orientation			Qualité d'ordre de l'orientation (111)	
	(111)	(100)	(110)	Hors du plan ( $\Delta\omega$ )	Dans le plan ( $\Delta\phi$ )
Pt(111)-texturée /Si(100)	65 %	35 %	-	5,3°	-
Pt(111)-épitaxiée /saphir R	80 %	$\approx 20$ %	$< 1$ %	0,3°	0,9°

Tableau IV-7 : Récapitulatif des caractéristiques structurales (orientation et qualité d'ordre) des couches minces de BZN déposées par CSD sur une électrode de platine texturée ou épitaxiée (111).

Le film texturé est composé de 65 % de l'orientation (111) avec une dispersion angulaire autour de l'axe de croissance  $\Delta\omega = 5,3^\circ$ . Le film épitaxié est composé de 80 % de grains orientés (111) et de  $\approx 20$  % orientés (100) ayant des dispersions angulaires autour de l'axe de croissance de  $\Delta\omega = 0,3^\circ$  et  $\Delta\omega = 0,5^\circ$ , respectivement. Ces deux orientations (100) et (111) sont épitaxiées avec plusieurs familles d'orientation dans le plan qui sont liées à celles du substrat dont une très majoritaire de l'orientation (111) avec  $\Delta\phi = 0,9^\circ$ .

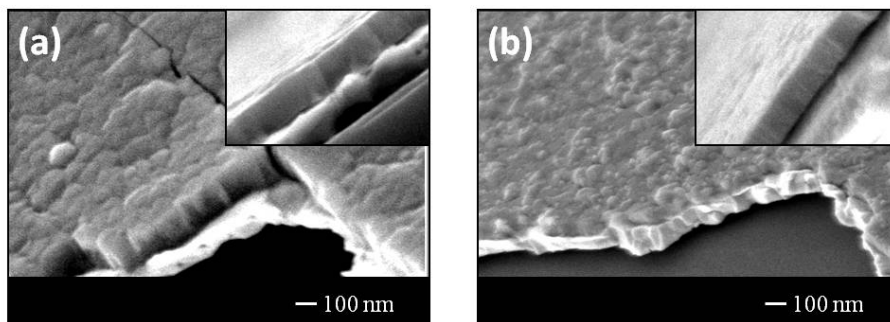


Figure IV-30 : Micrographies MEB de la surface des films de BZN déposés à 700°C sous 0,3 mbar de pression en oxygène sur un substrat de (a) Pt(111) – texturé /TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) et (b) Pt(111) – épitaxié / saphir R.

Quel que soit le type d'électrode utilisé, les films minces de BZN sont des films denses, avec une surface très plane et une épaisseur d'environ 160 nm (figure IV-30). Les mesures diélectriques sous champ électrique (à 100 kHz) ont montré pour le film BZN-texturé/Pt(111)/Si(100) une permittivité de 200 (0 kV/cm) et une accordabilité de 6 % alors que celui de BZN-épitaxié/Pt(111)/saphir R présente des valeurs plus élevées de 245 ( $\epsilon_r$ ) et 12 % (600 kV/cm) (figure IV-31). Les pertes diélectriques mesurées sur les deux couches minces sont de l'ordre de 0,05. Par comparaison avec la littérature, Thayer *et al.* [173] ont mesuré à 10 kHz une permittivité de l'ordre de 180, des pertes diélectriques de 0,005 et une agilité de 26 % (à 1,8 MV/cm ou  $\approx 6$  % à  $\approx 600$  kV/cm) sur des films polycristallins (épaisseur de 400 nm) de  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,5}$  déposé par CSD. Une étude publiée par Cao *et al.* [190] a montré une permittivité de l'ordre de 200, des pertes diélectriques de 0,008 et une agilité de 8 % (à 750 kV/cm) pour des films polycristallins (épaisseur de 200 nm) déposés par PLD à partir d'une cible de  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_1\text{Nb}_{1,5}\text{O}_7$ . Les valeurs de permittivité et d'agilité sont en accord avec la littérature, et la valeur élevée des pertes diélectriques peut être expliquée par la faible épaisseur du film (inférieure à 200 nm). En effet, une étude publiée en 2007 a montré qu'une diminution de l'épaisseur du film, de plus de 400 nm à 150 nm, est associée à une augmentation des pertes diélectriques de 0,004 à 0,01 (à 100 kHz) [182].

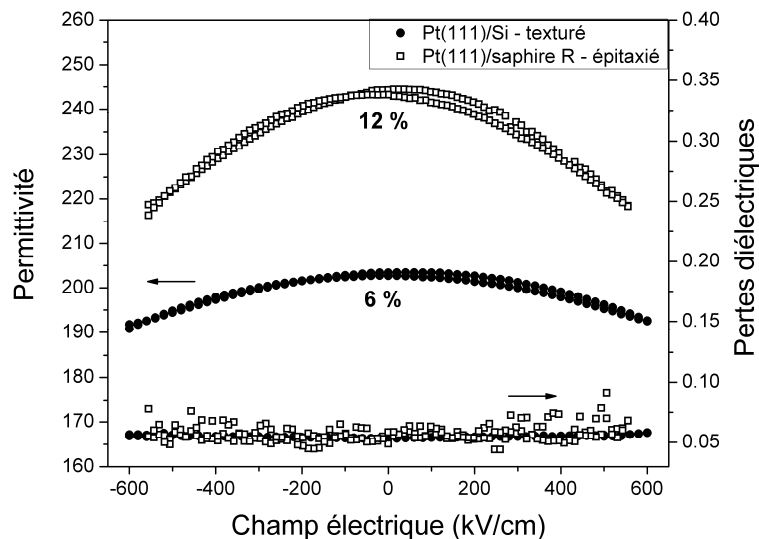


Figure IV-31 : Propriétés diélectriques de films minces déposés sur électrode de platine texturée et épitaxiée : permittivité et pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué (300 K, 100 kHz).

Les différences de permittivité et d'accordabilité entre nos deux films peuvent s'expliquer par la croissance épitaxiale du film sur Pt(111)/saphir R et/ou la présence légèrement plus importante de l'orientation (111) qui permettent toutes deux d'améliorer la permittivité et l'agilité du matériau, tout en conservant des pertes diélectriques identiques. Une étude menée par Cao *et al.* sur des films épitaxiés, suivant deux directions de croissance (100) et (111), a montré des propriétés améliorées sur les films orientés (111) [182]. Une autre étude sur des films de BST montre que l'épitaxie augmente la permittivité, l'agilité et diminue très légèrement les pertes diélectriques par rapport à des films polycristallins [134]. Dans notre cas, l'amélioration des propriétés apparaît principalement liée à la croissance épitaxiale de la couche étant donné que les proportions de chaque orientation varient peu entre les deux films (variation de 15 %).

## IV.2 Effet de la microstructure sur les caractéristiques diélectriques et optiques

L'étude des propriétés physiques a été réalisée sur des films minces épitaxiés de  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$  déposés sur LAO et saphir R à une température de 700°C sous différentes pressions en oxygène. Les caractéristiques structurales et microstructurales de ces films ont été présentées dans les paragraphes II-3 et II-4 de ce chapitre. Les propriétés optiques de ces films ont été déterminés par ellipsométrie spectroscopique à l'aide d'un modèle détaillé dans le [chapitre II § IV](#) (schématisé sur la [figure IV-32](#)) qui tient compte du substrat ( $n(\lambda)$ ), d'une couche du matériau étudié à gradient d'indice (loi de Cauchy) et d'une couche de rugosité pour le fit.

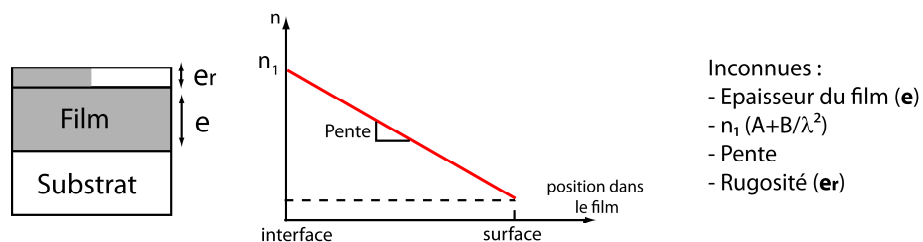


Figure IV-32 : Schéma du modèle utilisé pour le fit des mesures par ellipsométrie spectroscopique et de la courbe de variation (linéaire) de l'indice dans la couche mince de l'interface à la surface.

Les propriétés diélectriques à hautes fréquences ont été mesurées sur un dispositif électronique dont les principes de mesure et d'analyse sont expliqués en [annexe I](#). Les [figures IV-](#)

33a et IV-34a représentent, en fonction de la longueur d'onde, les dispersions de l'indice de réfraction à différentes pressions d'oxygène de dépôt sur le substrat de LAO et saphir R, respectivement. L'évolution de l'indice de réfraction (à 630 nm) (figures IV-33b et IV-34b) et de la permittivité mesurée sur des lignes de transmission (à 10 GHz) (figures IV-34b) est donnée en fonction de la taille des grains et de la pression en oxygène sur les deux substrats.

#### IV.2.a Films BZN déposés sur substrat de $\text{LaAlO}_3(100)_{PC}$

Les films de BZN déposés sur LAO présentent une dispersion d'indice de réfraction caractéristique d'un diélectrique avec un décalage de l'indice de réfraction vers des valeurs plus élevées lorsque la pression en oxygène diminue (figures IV-33a). Aucune variation d'indice n'est observée le long de l'épaisseur, avec des valeurs (à 630 nm), comprises entre 2,47 et 2,50, proches et légèrement supérieures à celles trouvées en couches minces dans la littérature [204-205] et à celle du matériau massif (2,4) [204, 206]. Cette différence peut être due à la présence d'un déficit de bismuth et de zinc important dans la structure pyrochlore.

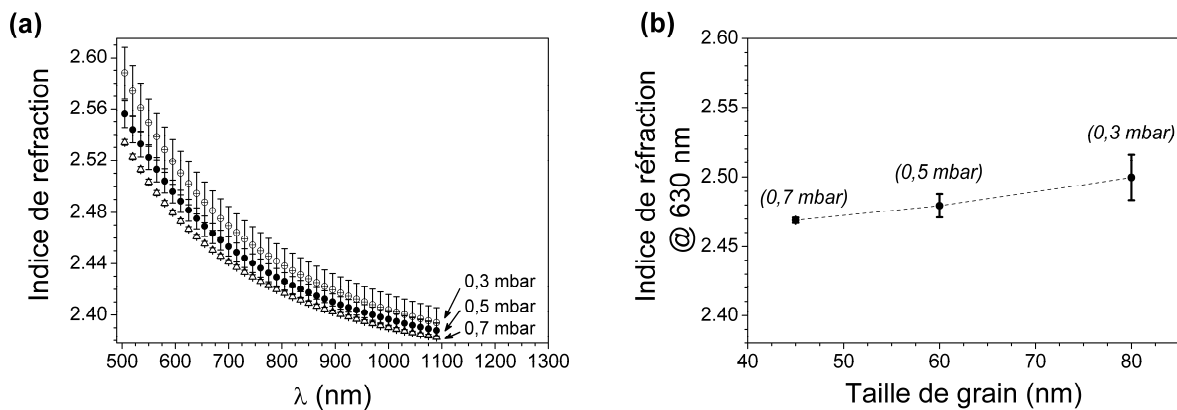


Figure IV-33 : Propriétés optiques des films BZN/LAO : (a) indice de réfraction de la couche de BZN déposée sous différentes pressions en oxygène (0,7, 0,5, 0,3 mbar) ; (b) indice de réfraction (à 630 nm) en fonction de la taille des grains.

La légère augmentation de l'indice de réfraction de 2,47 à 2,50 lorsque la pression en oxygène diminue de 0,7 à 0,3 mbar peut être corrélée à l'augmentation de la taille moyenne des grains de 45 à 80 nm dans la couche (figure IV-33b). Néanmoins, il est assez difficile d'attribuer avec certitude cette augmentation d'indice uniquement à l'augmentation de la taille des grains. En effet, l'apparition et/ou l'augmentation de la présence, sous des pressions de 0,5 et 0,3 mbar en

oxygène, de la phase  $\text{BiNbO}_4$  (matériau ayant un indice de 2,5 plus élevé [208]) peut aussi contribuer à l'augmentation de l'indice de la couche. De plus, la microstructure et l'aspect des couches sont différents, selon la pression en oxygène utilisée, allant d'une couche à croissance colonnaire (0,7 mbar) à des couches denses (0,5 et 0,3 mbar). La variation d'indice de réfraction de ces couches peut donc être induite par différents paramètres à la fois structuraux (phase secondaire) et microstructuraux (densification des couches, évolution de la taille des grains).

#### IV.2.a Films BZN déposés sur substrat de saphir R

Les films déposés sur saphir R présentent également une dispersion de l'indice de réfraction caractéristique d'un matériau diélectrique. De plus, une variation continue de l'indice entre l'interface film-substrat ( $n_{\text{bottom}}$ ) et la surface ( $n_{\text{top}}$ ) est mise en évidence (figure IV-34a). Ainsi l'indice évolue de l'interface avec un indice de 2,45 ( $n_{\text{bottom}}$ ) à des indices plus faibles en surface ( $2,29 \leq n_{\text{top}} \leq 2,35$ ). L'indice de la couche à l'interface film-substrat semble être quasi indépendant de la pression en oxygène, avec une valeur légèrement supérieure à celle du matériau massif (2,4) [204, 206], mais proche de l'indice observé sur les films déposés sur LAO. L'augmentation de l'indice de surface de 2,29 à 2,39, lorsque la pression en oxygène diminue de 0,7 à 0,3 mbar, peut être corrélée à l'augmentation de la taille des grains de 37 à 77 nm (figures IV-34b).

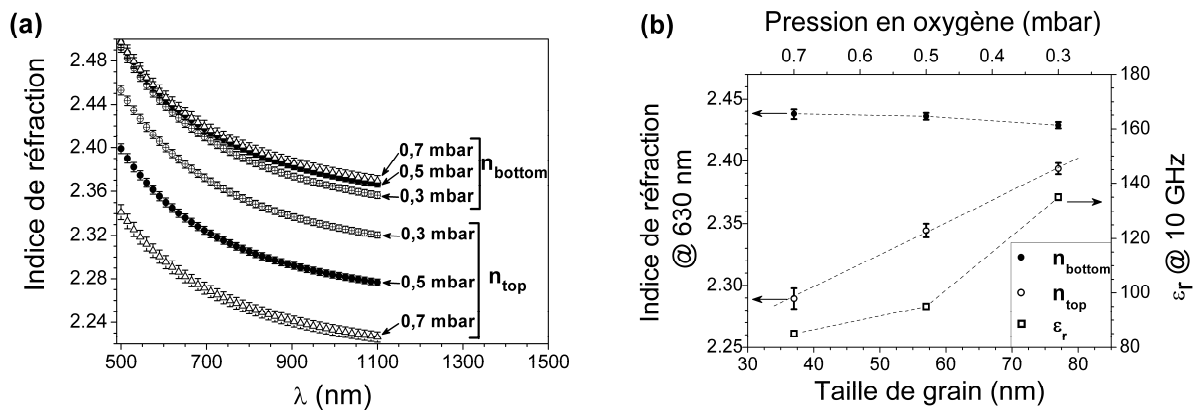


Figure IV-34 : Propriétés optiques et diélectriques des films BZN/saphir R : (a) indice de réfraction de la couche de BZN déposée sous différentes pressions en oxygène (0,7, 0,5, 0,3 mbar) avec  $n_{\text{bottom}}$  et  $n_{\text{top}}$  représentant l'indice à l'interface film-substrat et à la surface du film, respectivement ; (b) indice de réfraction (à 630 nm) et constante diélectrique (à 10 GHz) en fonction de la taille des grains.



Les couches minces possèdent une permittivité diélectrique comprise entre 85 et 135 à 10 GHz, et des pertes diélectriques effectives ( $\tan \delta_{eff} = \varepsilon''_{eff} / \varepsilon'_{eff}$ ) faibles et semblables à celles mesurées sur le substrat nu. La couche de BZN possède des pertes diélectriques proches de celles du substrat ( $\sim 10^{-4}$  à 10 GHz) et rend difficile l'étape de rétrosimulation afin de remonter aux pertes diélectriques intrinsèques de BZN. Pour comparaison, Booth *et al.* ont mesuré des permittivités de l'ordre de 150 (à 10 GHz) sur des films à croissance aléatoire, déposés sur substrat de saphir C par pulvérisation cathodique [209]. D'autres études ont montré que la diminution de la teneur en bismuth dans la structure pyrochlore entraîne une diminution de la permittivité [210], alors qu'une diminution en zinc implique une augmentation de la constante diélectrique [173].

Dans le cas présent, l'évolution de la permittivité avec la pression d'oxygène lors du dépôt ne peut être expliquée par une variation de la composition. En effet, les résultats EDS n'ont pas montré de variation significative de la composition qui est  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$ , pour tous les films (à l'incertitude prêt de l'analyse EDS). Une étude publiée en 2010 montre une augmentation de la constante diélectrique de 120 à 180 (à 10 kHz), quand la pression d'oxygène diminue de 0,5 à 0,1 mbar pour des films déposés sur Pt/.../Si par PLD [184]. Les auteurs ont attribué cette variation aux contraintes, à l'orientation préférentielle (111) et aux aspects microstructuraux de la couche (forme, taille de grain et épaisseur du film). Dans notre étude, les films présentent des caractéristiques structurales et un aspect des couches minces semblables, seule la taille des grains diffère d'un film à l'autre. Avec le même raisonnement que pour l'évolution de l'indice de réfraction, l'augmentation de la permittivité de 85 à 135 peut être liée à l'augmentation de la taille de grain de 37 à 77 nm ([figure IV-34b](#)).

Afin de comprendre et d'expliquer d'une manière qualitative la dépendance de l'indice de réfraction dans le domaine de transparence du matériau et de la permittivité à hautes fréquences (10 GHz), l'approximation effective de Bruggeman [211-212] peut être utilisée :

$$f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_m}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_m} + (1 - f_b) \frac{\varepsilon_g - \varepsilon_m}{\varepsilon_g + 2\varepsilon_m} = 0$$

où  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_g$  et  $\varepsilon_b$  correspondent à la fonction diélectrique effective totale, celle liée aux grains et celle liées aux joints de grains, respectivement et  $f_b$  représente la fraction volumique des joints de grains dans le matériau. Habituellement, la fonction diélectrique (ou le carré de l'indice de réfraction  $n^2 = \varepsilon_r$ ) du grain est supérieure à celle aux joints de grains. En effet, la fonction diélectrique est proportionnelle à la densité d'atomes [213-214] et aux défauts locaux

ou étendus qui peuvent être présents aux joints de grain. En conséquence, plus la taille de grain est faible, plus la densité de joints de grain est grande et plus la fonction diélectrique sera faible.

Néanmoins, il est difficile d'expliquer pourquoi l'indice de réfraction est plus élevé au niveau de l'interface. Comme vu précédemment, un mode de croissance, en trois dimensions, de type Volmer-Weber peut être envisagé ici du fait d'une croissance colonnaire perpendiculairement à la surface observée par MEB. La valeur plus élevée d'indice à l'interface peut être expliquée par une augmentation de la densité d'atomes proche du substrat. Des contraintes compressives entre les îlots qui se forment dans les premières secondes de dépôt pourraient induire une augmentation de la densité d'atomes à la jonction de ceux-ci, et ainsi procurer une valeur d'indice plus élevée que le reste de la couche parfaitement relaxée.

L'évolution de l'indice de réfraction et de la permittivité pourrait donc s'expliquer par une évolution de la microstructure le long de l'épaisseur du film et entre les films déposés sous différentes pressions d'oxygène (taille des grains, fraction volumique de joint de grains et densité d'atomes).

Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance de la microstructure et son impact sur les propriétés optiques et diélectriques du matériau, ainsi que des comportements similaires dans des domaines de fréquences différents : à 10 GHz (mesures diélectriques sur dispositif) et à 473 THz (mesures par ellipsométrie spectroscopique sur les films vierges). L'étude a aussi permis de mettre en évidence l'existence d'un gradient d'indice dans les films déposés sur saphir R sans utiliser de conditions particulières de dépôt.

## **Conclusion**

Après avoir dressé un état de l'art du matériau BZN non-ferroélectrique, accordable en tension, nous avons pu mettre en évidence une grande influence des conditions de dépôt, par PLD, sur les caractéristiques des films. En effet, celles-ci diffèrent en fonction du type de substrat utilisé ( $\text{LaAlO}_3(100)_{\text{PC}}$  ou saphir R), choisis dans le but d'obtenir des films épitaxiés (100) et pour leur compatibilité avec les hyperfréquences. De plus, la température et la pression de dépôt modifient les caractéristiques microstructurales des films influençant, par la même occasion, les propriétés physiques (optique et diélectrique). Nous avons pu discuter de l'impact de la microstructure, et plus particulièrement de la taille des grains sur les propriétés

optiques et diélectriques à hautes fréquences, pour des films minces déposés sur LAO et saphir R. Nous avons également observé un comportement similaire entre les propriétés optiques mesurées par ellipsométrie spectroscopique ( $n$  (ou  $\sqrt{\epsilon}$ ) à 633 nm ou 473 THz) et les propriétés diélectriques mesurées sur des lignes de transmission ( $\epsilon_r$  à 10 GHz). En conséquence, l'ellipsométrie spectroscopique peut être utilisée comme outil de contrôle et ainsi pour prédire les propriétés diélectriques dans la gamme des hyperfréquences, qui pourraient être mesurées sur dispositif.

Nous avons aussi découvert l'existence de gradient d'indice de réfraction dans les films de BZN déposés sur saphir R par PLD. Ces couches minces ont été obtenues dans des conditions (température, pression et énergie) classiquement utilisées au laboratoire. La variation d'indice de réfraction a été attribuée au mode de croissance particulier de BZN et à la variation de la microstructure de la couche (de l'interface substrat/film à la surface).

Dans ce chapitre, nous avons également présenté une étude sur des films minces déposés par CSD où une croissance épitaxiale a été obtenue sur LAO. Cette technique a permis de déposer sur des substrats de grande surface (20x20 mm) en optimisant essentiellement les paramètres du *spin coater* (vitesse et temps de rotation). Durant cette étude, l'ellipsométrie spectroscopique (mesure de l'épaisseur et de la densité) a aussi permis de comprendre et d'établir un processus de densification et croissance des couches par CSD.

Le chapitre suivant sera consacré à l'association de BZN avec le matériau ferroélectrique KTN. Nous avons choisi d'utiliser les hétérostructures multicouches car elles ont montré leur efficacité avec le matériau BST. Dans ce dernier chapitre, nous montrerons l'influence de l'ajout de cette couche sur les propriétés finales de l'hétérostructure. Nous mettrons aussi en avant les potentialités spécifiques de la méthode de dépôt par CSD.

# CHAPITRE V :

## HETEROSTRUCTURES

### MULTICOUCHES ASSOCIANT

$\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  AVEC  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$



## **Introduction**

L'association du matériau diélectrique BZN avec KTN a été effectuée en vue de diminuer les pertes diélectriques de KTN, tout en conservant, au mieux, des agilités et permittivités élevées.

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les différentes hétérostructures multicouches KTN-BZN, déposées par les deux méthodes de dépôt (PLD et CSD). Nous décrirons, tout d'abord, une étude préliminaire d'hétérostructures, déposées sur  $\text{LaAlO}_3$ . Cette étude a permis de contrôler la croissance d'hétérostructures multicouches, avec l'analyse structurale, microstructurale et chimique (SIMS).

Par la suite, les propriétés diélectriques des multicouches équivalentes ont été analysées à basses fréquences sur des capacités MIM, où un effet du rapport de BZN ( $\frac{BZN}{BZN + KTN}$ ) dans la multicouche a été mis en évidence. Cette dernière étude est comparée à une autre, cette fois-ci, menée à des fréquences de 10 GHz et mesurée sur des dispositifs coplanaires.

Enfin, nous décrirons les dépôts par CSD d'hétérostructures multicouches, avec différentes configurations. Dans cette dernière partie, nous montrerons les avantages de la technique de dépôt par CSD comparée à la PLD.

## **I. Dépôt d'hétérostructures multicouches par ablation laser pulsé BZN-KTN/ LAO(100)<sub>PC</sub> (étude préliminaire)**

### **I.1 Hétérostructure de type BZN/KTN/LAO(100)<sub>PC</sub>**

#### ***I.1.a Caractérisations structurales***

Lors de cette étude, les conditions utilisées pour le dépôt des films de KTN sont conservées. Une étude préliminaire de croissance de multicouches a été réalisée sur le substrat de LAO afin de contrôler les conditions de dépôt et leur influence sur les caractéristiques structurales, microstructurales et chimiques. Les conditions utilisées pour le dépôt de BZN sur un film de KTN (65/35) ont été choisies afin d'obtenir, comme sur le substrat de LAO

(100)<sub>PC</sub>, deux microstructures différentes en surface. La couche d'environ 20 nm de BZN est déposée à partir d'une cible stœchiométrique (sans excès de bismuth ou zinc) sous 0,3 mbar de pression en oxygène et à des températures de 600°C et de 700°C.

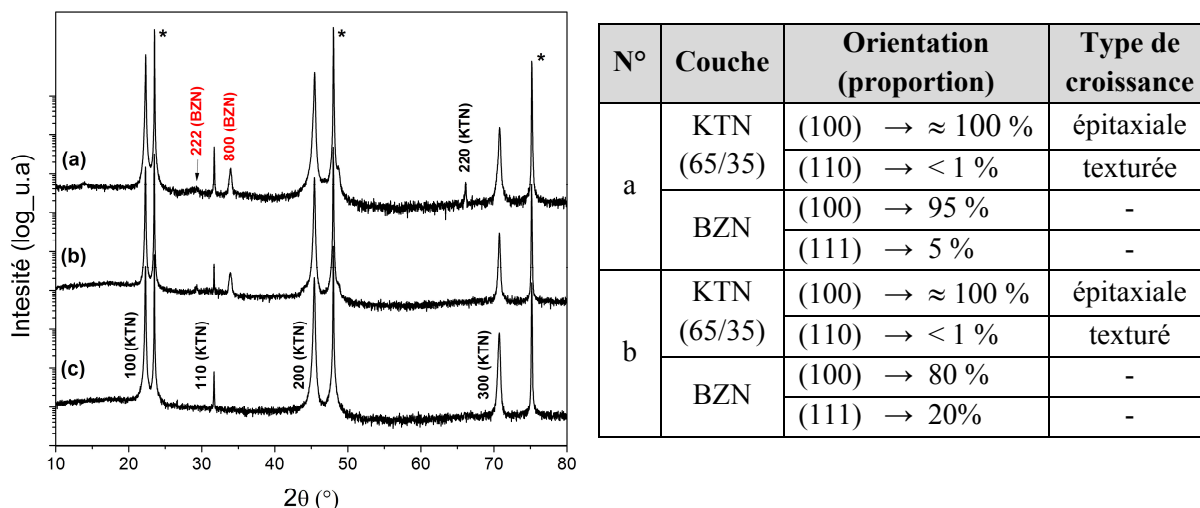


Figure V-1 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des hétérostructures multicouches BZN/KTN(65/35)/LAO(100) avec la couche de BZN déposée à (a) 700°C et (b) 600°C, et des épaisseurs de 20 nm et 450 nm pour BZN et KTN, respectivement ; (c) film mince de KTN(65/35)/LAO(100)<sub>PC</sub>.

Tableau V-1 : Récapitulatif des caractéristiques structurales des hétérostructures identifiées sur les diagrammes de DRX.

Pour les deux ensembles de conditions de dépôt, les films minces sont constitués des phases KTN (pérovskite) et BZN (pyrochlore) sans présence de phase secondaire (figure V-1). Les caractéristiques structurales de chaque hétérostructure sont présentées dans le tableau V-1. La couche de KTN possède une croissance épitaxiale (100) comme observée et détaillée précédemment dans le chapitre III §-I.1. La couche supérieure de BZN est préférentiellement orientée (100) avec une proportion supérieure ou égale à 80 %. On note aussi une légère proportion de cristallites orientés (111). La vérification de l'ordre dans le plan a été problématique pour la couche de BZN, en raison de la faible quantité de matière déposée (20 nm) et de la difficulté à collecter une intensité suffisante par DRX en mode  $\phi$ -scans. Cependant la proportion importante de l'orientation (100) laisse envisager que ces cristallites sont ordonnés cristallographiquement dans le plan et donc que la couche de BZN présente une épitaxie comme la couche de KTN. Les observations MEB (figure V-2) ne contredisent pas cette hypothèse (absence de gains désorientés en surface).

### I.1.b Caractérisations microstructurales et chimiques

L'ajout d'une couche de BZN sur la couche de KTN modifie la microstructure de la surface de l'échantillon. La couche de 20 nm de BZN déposée à 600°C sur la couche de KTN tend à rendre les grains caractéristiques de la couche de KTN moins anguleux (figure V-2). Pour ces conditions de dépôt de BZN, il est très difficile de distinguer la couche et d'estimer la dimension des grains de BZN. le film de BZN déposé à une température de 700°C sur le film de KTN, possède un aspect "fondu" recouvrant les grains de KTN, avec une porosité apparente dans la couche de BZN. Une diminution de la rugosité de surface a été observée lors de l'ajout d'un film de 20 nm de BZN déposé à 600°C. Elle est diminuée de 40 % après ajout de BZN (déposé à 600°C) atteignant une rugosité de surface finale de 6 nm (mesurée sur  $1\mu\text{m}^2$ ) ou 13 (mesurée sur  $5\mu\text{m}^2$ ) (figure V-2).

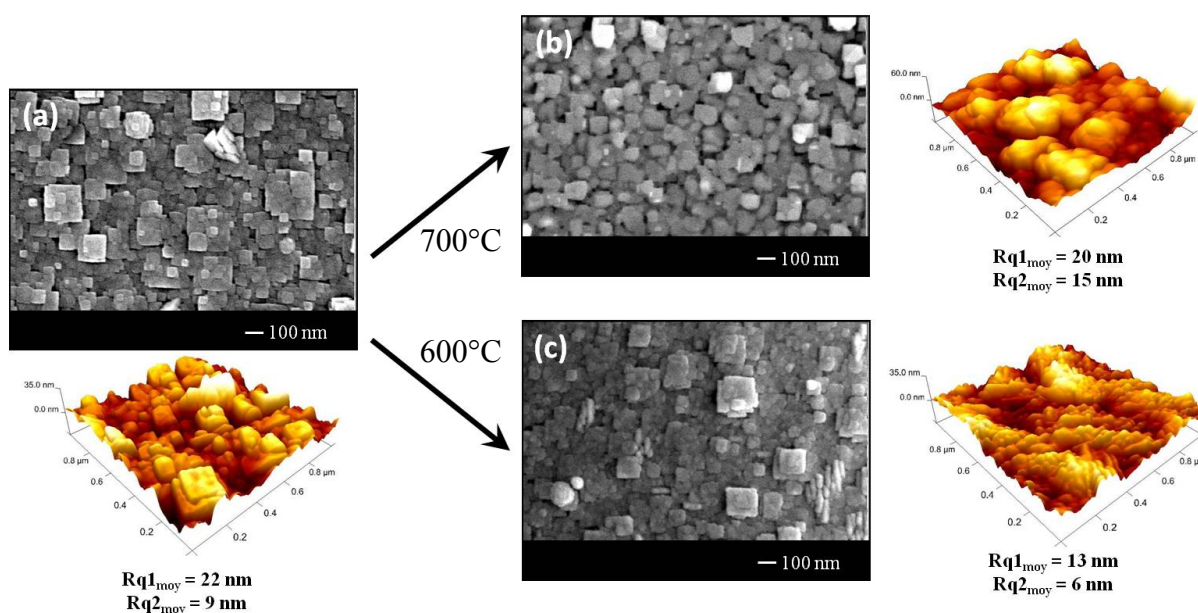


Figure V-2 : Micrographies MEB et images AFM associées de la surface de (a) la couche de KTN (65/35)/LAO(100)<sub>PC</sub>, et (b et c) des hétérostructures BZN/KTN/LAO(100)<sub>PC</sub> avec la couche de BZN déposée à (b) 700°C et (c) 600°C.

Mesures à différentes échelles :  $Rq1$  (mesure sur  $5\mu\text{m}^2$ ) et  $Rq2$  (mesure sur  $1\mu\text{m}^2$ ).

L'interprétation du profil d'analyse de concentration en profondeur effectué par SIMS est délicate sur ce type d'échantillon avec un nombre important d'éléments présents dans l'hétérostructure (figure V-3). Toutefois une grande zone d'interdiffusion entre la couche



mince de KTN et le substrat peut être observée sur une distance d'environ 50 nm. Les éléments bismuth et zinc sont présents sur une distance d'environ 18 nm. Celles-ci peut correspondre soit à l'épaisseur de la couche de BZN en elle-même, soit, au vu des images MEB et des analyses AFM de la surface, à la rugosité de la couche de KTN et les grains de BZN qui recouvrent les grains de KTN ("collines et vallée").

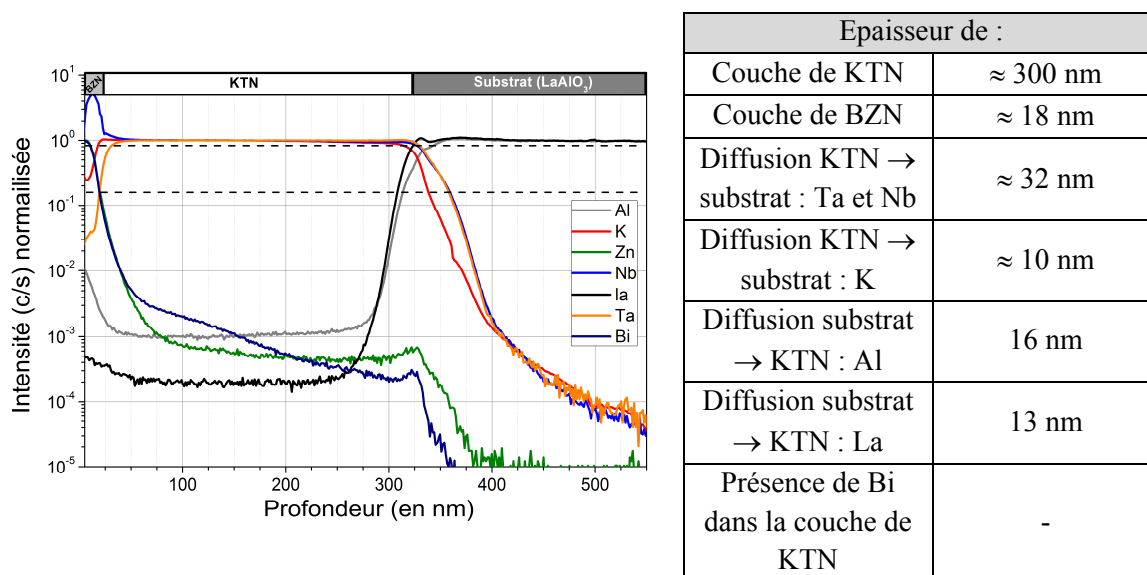


Figure V-3 : Profils de concentration réalisés par SIMS sur l'hétérostructure multicouche de BZN/KTN(65/35)/LAO(100)<sub>PC</sub> dont la couche de BZN a été déposée à une température de 600°C

## I.2 Hétérostructures de type KTN/ BZN/LAO(100)<sub>PC</sub>

### I.2.a Caractérisations structurales

Dans un second temps, l'hétérostructure multicouche inversée KTN/BZN/LAO(100)<sub>PC</sub> a été déposée avec une épaisseur de l'ordre 60 nm pour la couche de BZN. Dans cette configuration, la couche mince de 60 nm de BZN a été déposée à 600°C et 0,3 mbar et KTN dans les conditions standards.

Le diagramme de DRX de cette hétérostructure (figure V-4A) révèle la présence de la phase pérovskite. La croissance directe de KTN sur une couche de BZN entraîne la formation d'une phase secondaire dans la couche de KTN. Cette phase secondaire est identifiée comme une phase de structure pyrochlore de type  $K_2Ta_2O_6$ , avec une possible substitution du tantale

par du niobium; elle semble directement induite par la couche de BZN. La présence de cette phase pyrochlore non ferroélectrique tend à diminuer les propriétés d'agilité ainsi qu'à augmenter les pertes diélectriques de l'hétérostructure [8]. Pour éviter la formation de cette phase secondaire, nous avons inséré une couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$  entre la couche de KTN et BZN. En effet, le système K-Nb-O exempt de Ta ne possède pas de phase pyrochlore tout en appartenant à la solution solide de  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ . Elle se caractérise donc par une structure proche. Cette solution s'avère efficace et permet la croissance de la phase pérovskite sans phase secondaire avec une couche de  $\text{KNbO}_3$  de 40 nm (figure V-4.A.a).

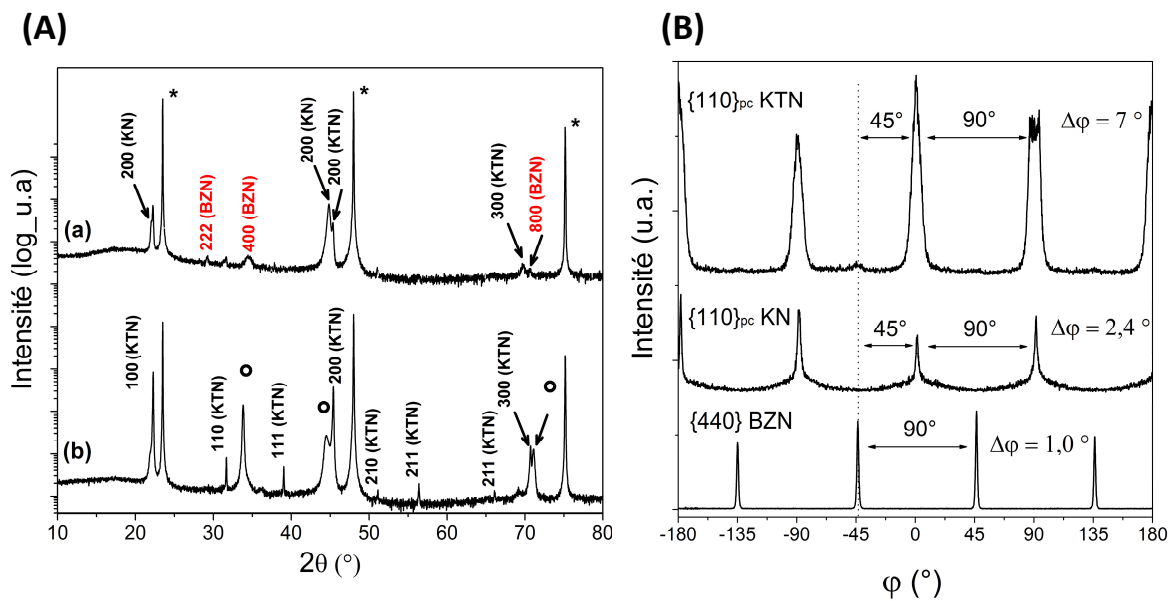


Figure V-4 : (A) Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  de l'hétérostructure multicouche (a)  $\text{KTN}(65/35)/\text{KNbO}_3/\text{BZN}/\text{LAO}(100)_{pc}$  avec une couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$  et (b)  $\text{KTN}(65/35)/\text{BZN}/\text{LAO}(100)_{pc}$  sans couche intermédiaire. Les pics marqués par ° et \* correspondent à la phase isotype à  $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$  (pyrochlore) et au substrat, respectivement. (B) Diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scan des réflexions {440} de BZN, {110}<sub>PC</sub> de  $\text{KNbO}_3$  et {110}<sub>PC</sub> de KTN pour l'hétérostructure multicouche  $\text{KTN}(65/35)/\text{KN}/\text{BZN}/\text{LAO}(100)_{pc}$ .

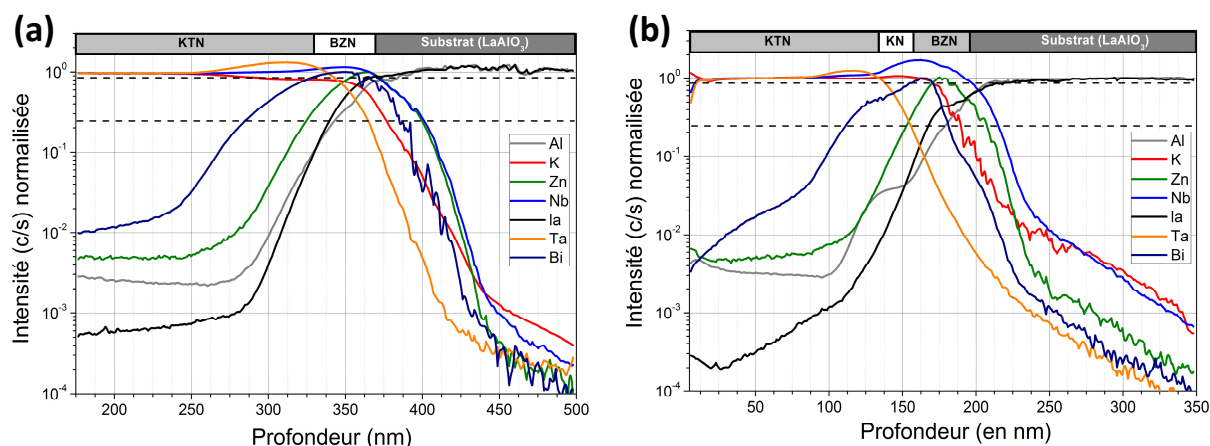
Les trois couches (BZN,  $\text{KNbO}_3$  et KTN) possèdent des cristallites orientés préférentiellement (100) avec, pour la couche de KTN, environ 80 % des cristallites orientés (100). Une croissance épitaxiale de l'ensemble de l'hétérostructure a été mise en évidence par mesure DRX en mode  $\phi$ -scan (figure V-4.B). Cette épitaxie est de meilleure qualité pour la couche de BZN ( $\Delta\phi = 1,0^\circ$ ) que pour les couches plus éloignées du substrat telles que celle de  $\text{KNbO}_3$  ( $\Delta\phi = 2,4^\circ$ ) et finalement celle de KTN ( $\Delta\phi = 7^\circ$ ). Le réseau de BZN s'organise dans

le plan avec une rotation de  $45^\circ$  par rapport au réseau du substrat (*cf.* chapitre IV §-II.3.b). Il en va de même pour la croissance de  $\text{KNbO}_3$  (réseau pseudo cubique) sur la couche de BZN où une rotation de  $45^\circ$  est observée entre les deux réseaux. Enfin, la croissance de KTN est de type "cube sur cube" sur la couche de  $\text{KNbO}_3$  en raison de la grande proximité des structures.

### *I.2.b Caractérisations microstructurales et chimiques*

Comme dans le cas de l'hétérostructure précédente, l'interprétation du profil d'analyse de concentration en profondeur effectué par SIMS est délicate (*figure V-5*). Toutefois, des différences sont observées entre l'hétérostructure avec et sans couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$ . Sur les deux échantillons, une diffusion importante entre le substrat et la couche de BZN est présente avec une zone d'interdiffusion d'environ 50 nm. Cette zone de diffusion est très différente des résultats obtenus sur une couche mince de BZN seule (*cf.* chapitre IV §-II.3.d). Dans le cas de l'hétérostructure multicouche sans couche intermédiaire, les éléments tantale et potassium de la couche de KTN diffusent fortement dans la couche de BZN. On peut supposer que la présence élevée de tantale et potassium dans BZN favorise la cristallisation et la croissance de la phase non désirée  $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$  (ou  $\text{K}_2\text{Ta}_{2-8}\text{Nb}_8\text{O}_6$ ) de structure pyrochlore, de façon assez analogue à ce qui a été observé sur saphir [71]. L'élément bismuth a également pu être observé de manière importante sur une distance de 50 nm dans la couche de KTN, avec des quantités non négligeables jusqu'à environ 100 nm.

Dans le cas de l'hétérostructure avec une couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$ , des résultats semblables à l'hétérostructure précédente ont été observés comme : une zone d'interdiffusion moyenne ( $\approx 30$  nm) entre le substrat et BZN plus importante que pour une couche mince de BZN seule ; une diffusion du bismuth sur une distance de 60 nm environ à travers la couche de  $\text{KNbO}_3$  et KTN ; une diffusion du potassium toujours aussi importante dans la couche de BZN. Mais, contrairement à l'hétérostructure précédente, la diffusion du tantale est diminuée par la couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$  de structure pérovskite empêchant la formation de la phase  $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$  à l'interface. L'effet est ici analogue à ce qui a été observé antérieurement sur saphir [71]. Il est d'autant plus marqué que, contrairement au saphir R, BZN lui-même de structure pyrochlore favorise la croissance de cette phase secondaire.



(a) Epaisseur de :	
Couche de KTN	≈ 335 nm
Couche de BZN	≈ 47 nm
Présence du Zn dans BZN	+ importante proche du substrat (≈ 24 nm) que de la couche de KTN (≈ 23 nm)
Présence du Bi dans BZN	S'affaiblit proche du substrat (≈ 10 nm)
Diffusion du Bi dans KTN	≈ 46 nm
Diffusion du Zn dans KTN	Négligeable
Diffusion de La et Al dans BZN	≈ 30 nm
Présence faible de Al dans la couche de KTN	
K a tendance à diffuser plus que Ta dans BZN	

(b) Epaisseur de :	
Couche de KTN	130 nm
Couche de KN	25 nm
Couche de BZN	40 nm
Diffusion BZN - Substrat	-
Présence du Zn dans BZN	+ importante proche du substrat (≈ 30 nm) que de la couche de KTN (≈ 10 nm)
Présence du Bi dans BZN	S'affaiblit proche du substrat (≈ 25 nm)
Diffusion du Bi dans KN et KTN	≈ 55 nm
Diffusion du Zn dans KTN	Négligeable
Diffusion importante de K dans BZN	
Diffusion du Ta dans KNbO <sub>3</sub> seulement	
Diffusion importante de La et Al dans BZN	≈ 35 à ≈ 40 nm
Palier de concentrations de Al entre les interfaces BZN/KNbO <sub>3</sub> et KNbO <sub>3</sub> /KTN	

Figure V-5 : Profils de concentration réalisés par SIMS sur les hétérostructures multicouches de KTN(65/35/BZN)/LAO(100)<sub>PC</sub> (a) sans couche intermédiaire et (b) avec une couche intermédiaire de KNbO<sub>3</sub>

Une variation de composition en zinc et bismuth est aussi observée dans la couche de BZN avec une concentration relative plus élevée en zinc et plus faible en bismuth proche du substrat et inversement proche de la couche de KNbO<sub>3</sub>. La couche de BZN, initialement de composition Bi<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,5</sub>Nb<sub>1,5</sub>O<sub>7-δ</sub>, se retrouve sous l'effet de la diffusion d'éléments (Zn, Bi et K), avec différentes compositions de structure pyrochlore. En effet, une étude publiée en 2000

a montré l'existence de phases pyrochlores déficitaires de type  $(\text{Bi}_{0,8}\text{K}_{0,4})(\text{Nb}_2)\text{O}_{6,4}$  (ou  $\text{Bi}_2\text{KNb}_5\text{O}_{16}$ ) avec un paramètre de maille  $a = 10,5389 \text{ \AA}$  [215]. La couche de BZN serait donc constituée de matériaux à structure pyrochlore avec une variation progressive de la composition, allant d'une pyrochlore riche en zinc et légèrement appauvrie en bismuth de type  $\text{Bi}_{1,3-x}\text{Zn}_{0,5+y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  à une pyrochlore pauvre en zinc et contenant du potassium de type  $(\text{Bi}_{0,8}\text{K}_{0,4})(\text{Nb}_2)\text{O}_{7-\delta}$ . La figure V-6 présente une coupe schématique de l'hétérostructure avec les évolutions de composition envisageable. La diffraction des rayons X n'a pas permis d'apporter d'informations complémentaires en raison de la faible quantité de matière concernée.

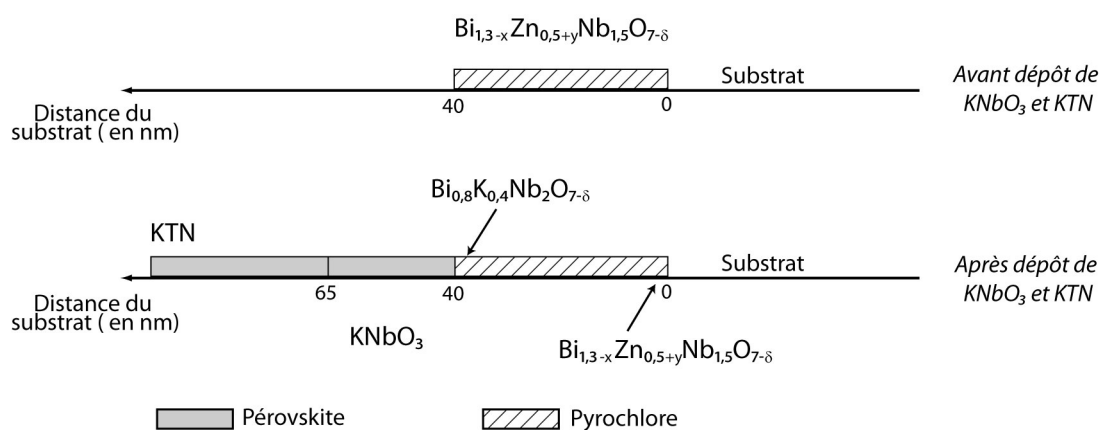


Figure V-6 : Schéma représentatif des structures et compositions possibles de la couche de "BZN" avant et après dépôt de  $\text{KNbO}_3$  et KTN (interprétation des profils de concentration mesurés par SIMS).

Lors de ces dépôts, une diffusion importante du bismuth est observée dans la couche de KTN pouvant modifier les propriétés diélectriques du matériau. En effet, des études publiées sur le dopage de films minces de BST avec du bismuth ont montré une diminution des pertes diélectriques ( $0,025 \rightarrow < 0,01$ ), mais également une diminution légère de la permittivité ( $360 \rightarrow 335$ ), et de l'agilité ( $34 \rightarrow 31$ ) avec 10 % de bismuth dans le film [216]. Le phénomène de diffusion souvent non désiré pourrait, dans notre cas, contribuer à diminuer les pertes diélectriques de l'hétérostructure par effet dopage.

## **II. Caractérisations diélectriques à basses fréquences et hautes fréquences des multicouches BZN/KTN/substrat**

Suite à l'étude préliminaire sur la croissance de multicouches, l'hétérostructure de type BZN/KTN/substrat a été privilégiée par rapport à la configuration inversée (KTN/BZN/substrat) en raison de la simplicité de dépôt, du nombre d'interfaces minimum en ayant les phases souhaitées et des phénomènes de diffusion plus faibles. La composition du matériau KTN est fixée à  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  qui a présenté une permittivité et une agilité élevées, bien qu'associées aussi, à des pertes plus élevées que  $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_3$ . Choisir cette composition avait pour but de voir l'influence possible de la couche de BZN sur la diminution des pertes ainsi que sur les autres caractéristiques diélectriques. Le film de BZN est déposé avec une cible enrichie en oxyde de bismuth et de zinc afin d'obtenir une composition  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7,8}$  et ainsi de limiter le nombre de lacunes dans la structure et les phénomènes que cela peut engendrer (diffusion d'élément (K et Ta), conduction ionique, ...).

### **II.1 Caractérisations à basses fréquences de multicouches déposées sur Pt(111)/Si(100)**

#### ***II.1.a Caractérisations structurales et microstructurales***

Afin de procéder à des mesures à basses fréquences avec une configuration MIM (Métal – Isolant - Métal), il est nécessaire de déposer les couches minces sur un substrat conducteur ; notre choix s'est porté sur Pt(111)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) avec l'hétérostructure de type BZN/KTN/substrat. Ce substrat est couramment utilisé dans le domaine des films ferroélectriques en vue de déterminer leur comportement électrique. Nous avons réalisé des hétérostructures constituées d'une couche de 550 nm environ de KTN réalisée dans les conditions standards, sur laquelle différentes épaisseurs de BZN ont été déposées à une température de 600°C et une pression de 0,3 mbar. Dans ces conditions et sur ce type de substrat, les couches minces possèdent une orientation aléatoire ([figure V-7](#)).

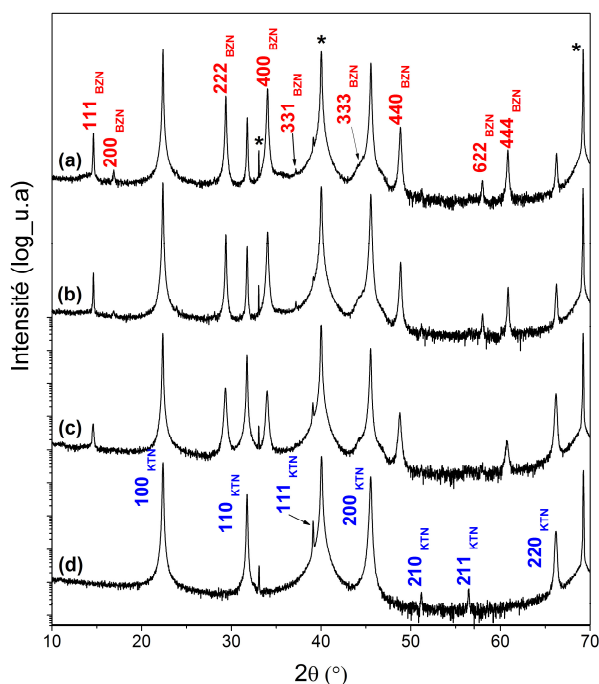


Figure V-7 : diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des hétérostructures multicouches BZN/KTN/Pt(111)/Si(100) : (a) BZN (290 nm)/KTN (550nm), (b) BZN (210 nm)/KTN (610nm), (c) BZN (30 nm)/KTN (500nm) et (d) d'un film de KTN (520 nm). Les pics marqués (\*) correspondent au substrat.

Les clichés MEB de la surface des échantillons sont présentés sur la [figure V-8](#). La microstructure de la surface varie peu lors de l'ajout d'environ 30 nm de BZN sur un film de KTN (*cf.* [paragraphe I.1.a](#)), les grains apparaissent toutefois moins anguleux. Le film de KTN est recouvert d'une couche de BZN très difficile à distinguer. Un dépôt de 200 nm et plus de BZN modifie l'aspect de la surface avec un recouvrement total de la couche de KTN par des grains de petite taille. La rugosité de la couche semble être fortement diminuée laissant apparaître des zones avec des amas où étaient initialement situées les gouttelettes parfois présentes sur les films de KTN déposés par PLD.

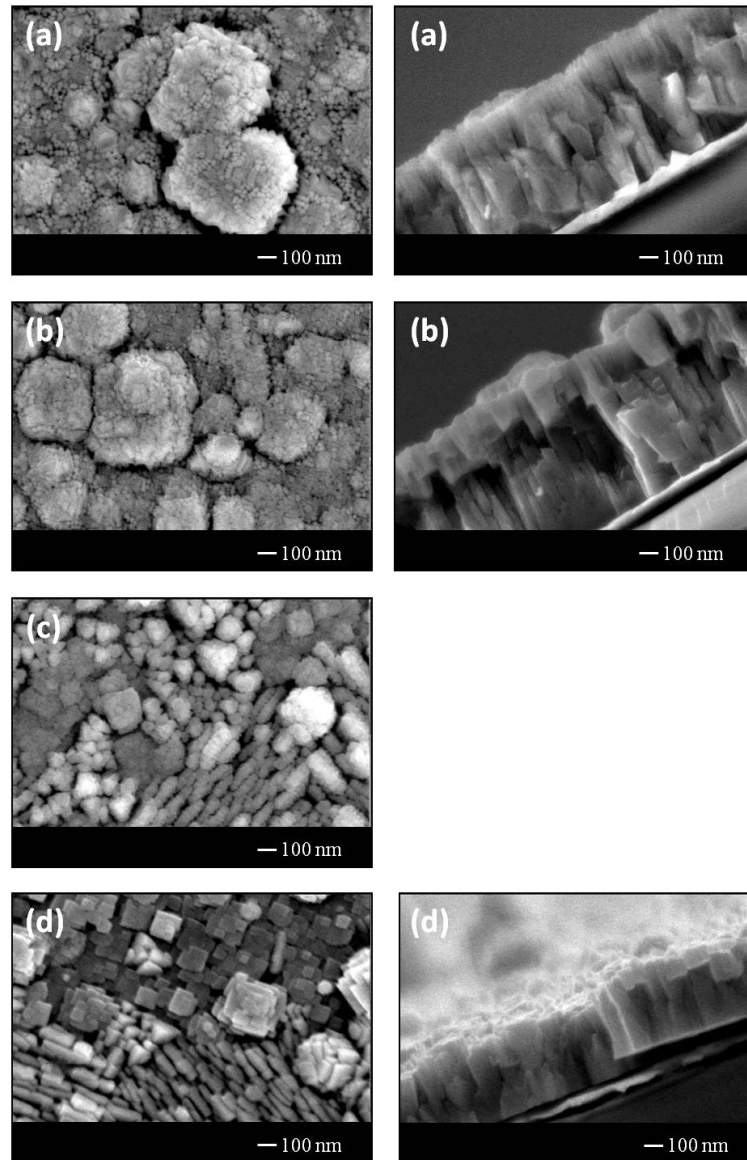


Figure V-8 : Images MEB de la surface et de la tranche des hétérostructures multicouches BZN/KTN/Pt(111)/Si(100) : (a) BZN (290 nm)/KTN (550nm), (b) BZN (210 nm)/KTN (610nm), (c) BZN (30 nm)/KTN (500 nm) et (d) pour comparaison dun film de KTN (520 nm).

### II.1.b Caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques sous l'application d'un champ électrique ont été effectuées à température ambiante avec une fréquence de signal de 100 kHz avec un contact supérieur sur le plot de Pt (0,2 mm<sup>2</sup>) (figure V-9). Par comparaison avec une couche de KTN seule, lors de l'ajout de 290 nm de BZN, la permittivité à 0 kV/cm diminue de 1800 jusqu'à 725 et l'agilité de 25 % à 3 %. Une nette diminution est aussi observée sur les pertes diélectriques avec des valeurs qui diminuent de 0,06 à 0,015 lorsque la couche de BZN est insérée entre KTN et



l'électrode. La figure V-10 résume les résultats obtenus et répertorie les caractéristiques diélectriques des hétérostructures multicouches en fonction du ratio  $\frac{BZN}{BZN + KTN}$ .

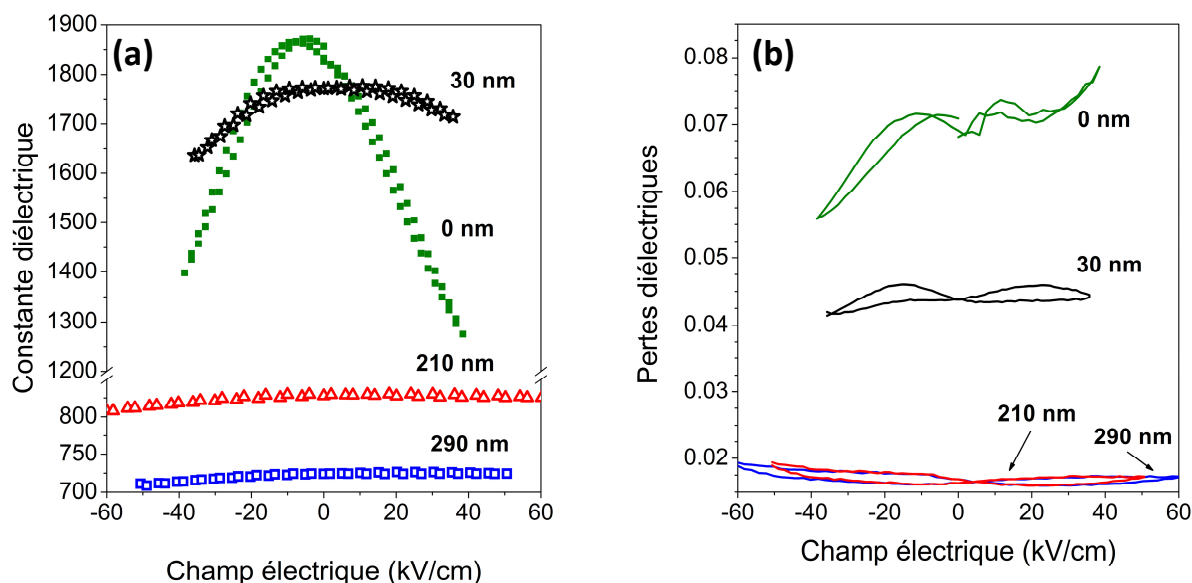


Figure V-9 : Valeurs des (a) permittivités et (b) pertes diélectriques en fonction du champ électrique appliqué à 100 kHz pour les hétérostructures BZN/KTN/Pt/.../Si avec différentes épaisseurs de BZN : le film de KTN (520 nm), et les multicouches BZN (30 nm)/KTN (500nm) BZN (210 nm)/KTN (610nm) et BZN (290 nm)/KTN (550nm)

L'ajout d'une faible quantité de BZN de 6 % (30 nm) en ratio affecte très peu la permittivité avec une valeur de 1770, mais diminue l'agilité à 10 % ainsi que les pertes diélectriques à 0,045. Avec un ratio de BZN de 25 % (250 nm), la permittivité chute à une valeur de 830, l'agilité à 3 % et les pertes diélectriques à des valeurs de 0,015. Les propriétés diélectriques (permittivité, agilité et pertes diélectriques) évoluent progressivement lors de l'ajout de BZN et ne semblent plus être affectées, ou très peu, au-delà d'un ratio de 25 % de BZN dans l'hétérostructure. Cependant, le compromis agilité/pertes diminue fortement lors de l'ajout de 6 % de BZN et évolue très peu, par la suite jusqu'à 35 % (290 nm). Des phénomènes semblables ont été observés sur des hétérostructures associant un autre ferroélectrique (BST) avec BZN [90-92]. Une autre étude publiée en 2010 a montré une diminution de l'agilité de 69 % à 27 % (200 kV/cm), lors de l'ajout de seulement 40 nm de BZN, dans des hétérostructures de  $\text{BaTi}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}\text{O}_3/\text{BZN}/\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , comparées au film seul de  $\text{BaTi}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}\text{O}_3$  [217].

Avec la configuration MIM, il est possible de déterminer la permittivité théorique de l'hétérostructure, en considérant d'un point de vue électronique des capacités connectées en série. La permittivité peut être décrite par la formule suivante (*cf.* chapitre I §-III.2.c) et représentée par la courbe de la *figure V-10a* :

$$\varepsilon_{\text{moy}} = \frac{d_{\text{Total}}}{\frac{d_{\text{KTN}}}{\varepsilon_{\text{KTN}}} + \frac{d_{\text{BZN}}}{\varepsilon_{\text{Diélectrique}}}}$$

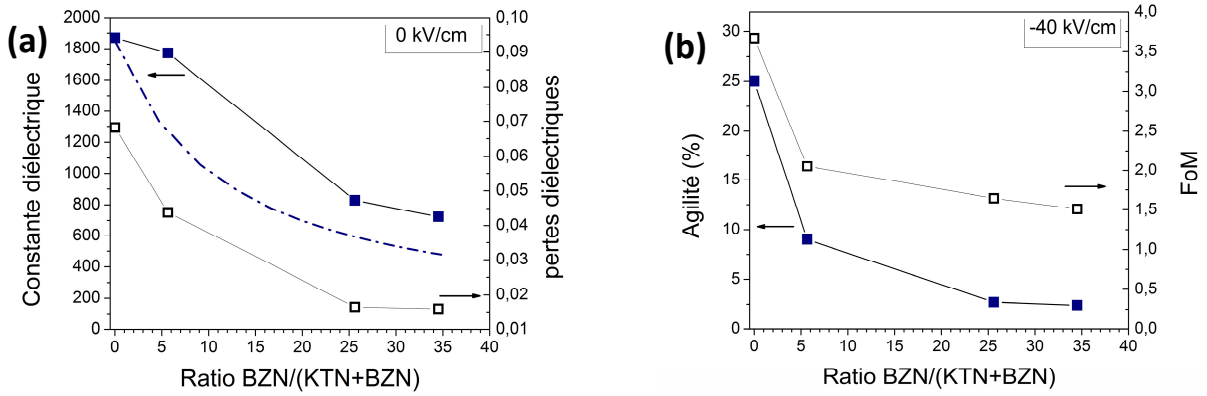


Figure V-10 : (a) valeur de la permittivité mesurée (carré) et théorique (ligne pointillée), avec les pertes diélectriques et (b) l'agilité et la figure de mérite (FoM) mesurées à -40 kV/cm en fonction du ratio de BZN dans l'hétérostructure.

Les valeurs mesurées sur les couches minces s'écartent des valeurs calculées attendues par la théorie et notamment pour l'hétérostructure constituée de 8 % de BZN où la permittivité du matériau est quasiment identique à celle du matériau KTN seul. Cette observation peut s'expliquer par la microstructure de la surface de l'échantillon (*figure V-8c*) et la rugosité de l'échantillon où les grains de petite taille de BZN recouvrent seulement en partie la couche de KTN. Avec cette caractéristique, le champ électrique ne traverse pas ou peu la couche de BZN mais peut tout aussi bien atteindre la couche de KTN directement, en raison de la rugosité qui fait apparaître des zones exemptes de BZN. La diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation du ratio de BZN est compréhensible. En effet, les pertes diélectriques mesurées se situent bien entre les pertes diélectriques de KTN et celles de BZN observées dans la littérature sur MIM de l'ordre de  $8.10^{-3}$  [190].

La diminution de la permittivité, lorsque le ratio de BZN augmente dans l'hétérostructure, est aussi compréhensible avec des valeurs comprises entre celles des matériaux KTN ( $\epsilon_r \approx 1850$  ; agilité = 25 % à 40 kV/cm) et BZN ( $\epsilon_r \approx 200$  ; agilité  $\approx 0$  % à 40 kV/cm).

## II.2 Caractérisations à hautes fréquences de multicouches déposées sur saphir R

Suite à l'étude des propriétés physiques menées sur des hétérostructures BZN/KTN/Pt/.../Si(100) à basses fréquences, on peut noter qu'une trop grande proportion de BZN dans l'hétérostructure détériore nettement les propriétés diélectriques de l'ensemble. Lors de l'étude des propriétés à hautes fréquences le ratio de BZN a été fixé à environ 15 % dans la multicouche. Les mesures à hautes fréquences sont effectuées sur des dispositifs coplanaires avec des lignes de transmission et des stubs dont les principes de mesure et de calcul sont expliqués en annexe I. Les études ont été menées sur des hétérostructures BZN-KTN déposées sur un substrat de saphir R. Ce dernier est choisi en raison de son potentiel d'intégration dans les dispositifs. En effet, il est, à l'heure actuelle, utilisé dans la microélectronique et plus adapté aux applications visées, avec une permittivité et des pertes diélectriques plus faibles que le substrat de LAO.

### *II.2.a Caractérisations structurales et microstructurales*

Les hétérostructures multicouches BZN/KTN/saphir R sont constituées d'une couche de KTN50/50 déposée dans les conditions standards et d'une couche de BZN déposée à partir d'une cible stœchiométrique à deux températures différentes (600°C et 700°C) et 0,3 mbar O<sub>2</sub>. Les épaisseurs respectives de KTN et BZN dans les hétérostructures sont d'environ 600 nm et 80 nm. Les diagrammes de diffraction des rayons X présentent des hétérostructures multicouches possédant des caractéristiques structurales identiques (figure V-11). En effet, l'intensité relative de chaque pic est identique quelle que soit la température de dépôt de la couche de BZN. Les couches de KTN sont texturées (*cf.* chapitre III §-I.1) et la couche de BZN possède une croissance polycristalline. Avec des caractéristiques structurales identiques,

les multicouches possèdent, néanmoins, des microstructures en surface totalement différentes (figure V-12). L'aspect de surface des hétérostructures est identique à celui présenté lors de l'étude préliminaire sur LAO avec le recouvrement par une couche d'allure fondue et par des grains de petite taille pour le dépôt de BZN à 700°C et 600°C, respectivement.

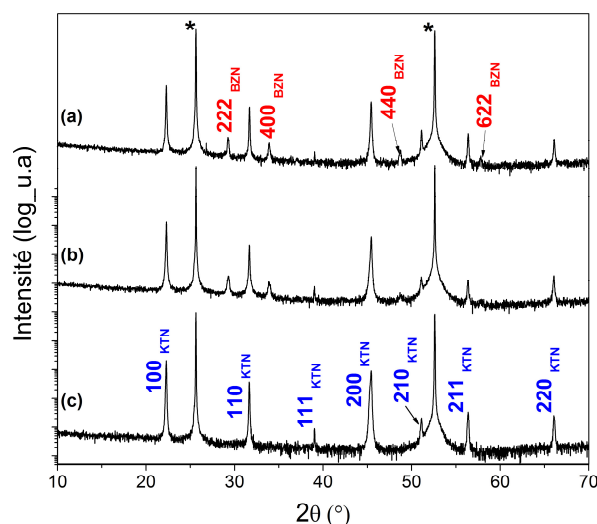


Figure V-11 : Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  des hétérostructures multicouches BZN/KTN/saphir R pour lesquelles la couche de BZN est déposée à 700°C (a) et 600°C (b) avec (c) la couche de KTN seule. Les pics marqués (\*) correspondent au substrat.

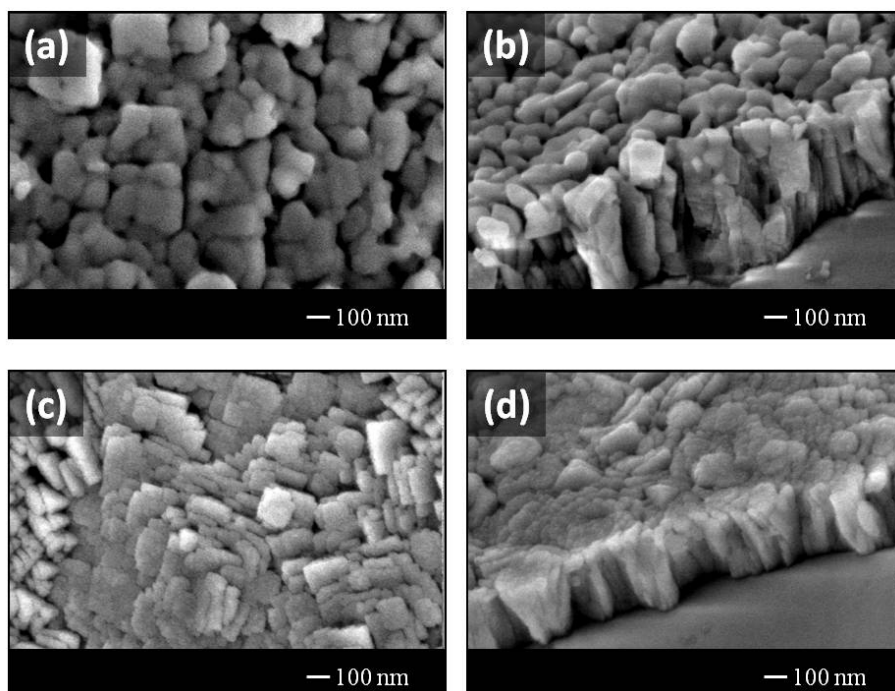


Figure V-12 : Micrographies MEB de la surface à 0° (a,c) et tiltée à 45° (b,d) des hétérostructures BZN/KTN/LAO(100)<sub>PC</sub> avec la couche de BZN déposée à (a,b) 700°C et (c,d) 600°C.

### II.2.b Simulation des propriétés diélectriques par logiciel

#### HFSS™

Avant toute mesure directe sur des dispositifs coplanaires, des simulations sur un dispositif Stub, placé sur les multicouches KTN-BZN/saphir R, ont été effectuées par Y. Corredores (IETR). Ces simulations numériques ont été réalisées, entre 1 et 20 GHz, principalement avec le logiciel électromagnétique *3-D full-wave HFSS™* d'Ansoft (annexe IV).

Les résultats obtenus pour l'hétérostructure constituée de KTN/BZN/saphir R montrent une faible influence de la couche de BZN sur les propriétés diélectriques. En effet, les pertes globales du stub estimées restent inchangées avec des valeurs autour de 0,4. Néanmoins l'agilité diminue de 57 à 52 % pour une hétérostructure constituée de 600 nm de KTN et 200 nm de BZN, par exemple.

Les résultats obtenus sur les simulations de l'hétérostructure inversée BZN/KTN/saphir R diffèrent légèrement. L'évolution des propriétés diélectriques semble être légèrement plus marquée avec une baisse de l'agilité de 57 à 48 % pour une hétérostructure constituée de 600 nm de KTN et 200 nm de BZN, par exemple. Cette légère différence confirme bien l'importance d'insérer le diélectrique près de l'électrode située sur la surface de la couche. En effet, le champ diélectrique ne semble pas ou peu traverser la couche de BZN dans la configuration où elle est située entre KTN et le substrat.

Ces simulations suggèrent que, pour une configuration coplaire, la couche de BZN affecte très faiblement les propriétés diélectriques, quelle que soit l'ordre des couches dans l'hétérostructure multicouche. En effet, les pertes globales du dispositif restent inchangées, en raison, probablement, des pertes métalliques qui semblent être trop importantes et ont une contribution majeure sur ces pertes globales.

### II.2.c Mesures sur les lignes de transmission

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur 3 lignes de transmission de 3, 5 et 8 mm (*cf. annexe I*). La figures V-13 présente les valeurs de permittivité relative du film en fonction du champ électrique appliqué ainsi que les pertes diélectriques correspondantes. Une couche de KTN de 600 nm est utilisée comme référence, ayant une permittivité de 860, des

pertes diélectriques de 0,31 et une agilité de 37 % (20 kV/cm). Lors de l'ajout de 100 nm de BZN (soit une proportion de 15 % de BZN), la permittivité diélectrique d'un film de KTN ( $\approx$  550-600 nm) chute à 240 (à 0 kV/cm), accompagnée d'une diminution des pertes diélectriques à 0,25.

L'impact d'une couche de BZN, sur les propriétés diélectriques finales de la multicouche, est différent selon la température de dépôt de BZN. Effectivement, pour des couches de BZN déposées à 700°C représentant 13,4 et 15,9 % de la multicouche, les permittivités sont, respectivement, de 605 et 460. L'agilité est aussi diminuée pour atteindre des valeurs de 28 et 22 %. Cependant le niveau de pertes diélectriques à 0 kV/cm est inchangé aux environs de 0,32. Nous pouvons remarquer que le comportement en tension des pertes diélectriques est quasi identique pour les couches de KTN, et les multicouches avec une couche de BZN déposée à 700°C. La diminution des pertes diélectriques, lorsque le champ électrique augmente peut-être corrélée à la diminution de la permittivité [218]. Ceci explique donc pourquoi la multicouche possédant une agilité très faible montre une diminution quasi inexistante des pertes en tension.

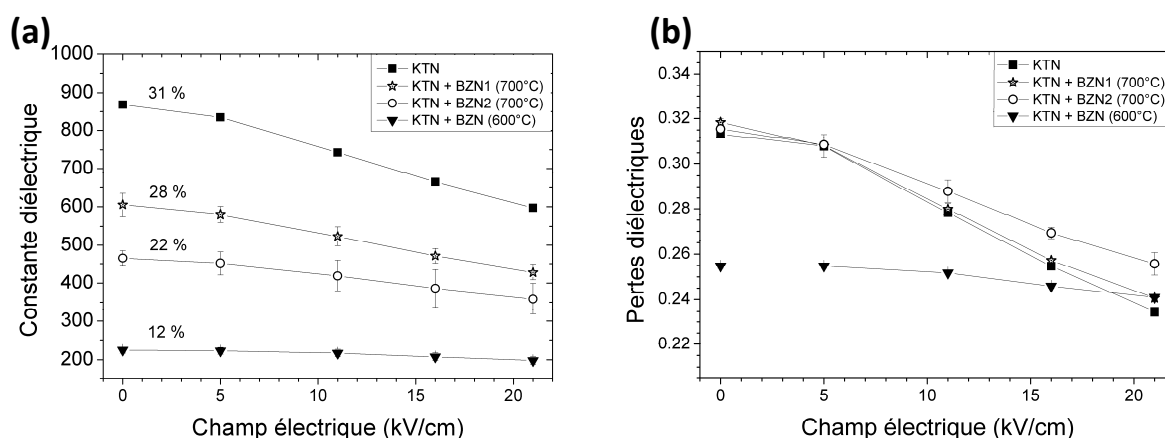


Figure V-13 : Propriétés diélectriques en fonction du champ électrique appliqué du film de KTN (50/50) et des hétérostructures BZN/KTN pour les couches de BZN déposées à 600 °C (%<sub>BZN</sub> de 15 %) et à 700°C (%<sub>BZN</sub> de (1) 13,9 % et (2) 15,4 %) : (a) constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) et agilité en % et (b) pertes diélectriques ( $\tan\delta$ )

Ces résultats montrent l'importance du contrôle des conditions de dépôt qui permettent d'accéder à différentes caractéristiques microstructurales. En effet, une couche de BZN avec une microstructure dense (600°C) aura plus d'impact sur les propriétés qu'une couche qui semble moins dense (700°C) (figure V-12). Avec une microstructure poreuse, des phénomènes peuvent se produire : l'électrode, déposée sur cette couche, peut entrer dans la

couche ; ou le champ électrique peut utiliser les pores pour atteindre directement la couche de KTN.

Les résultats obtenus, avec une couche de BZN déposée à 600°C, montrent une diminution de l'agilité ( $31 \rightarrow 12$  %) nettement plus importante que celle prédite par simulation sur l'agilité des dispositifs stub ( $57 \rightarrow 48$  %) et associé à une réduction des pertes diélectriques ( $0,31 \rightarrow 0,25$ ). Rappelons toutefois que les simulations et mesures ont été effectuées sur des dispositifs différents.

Pour comparaison, une étude de bicouche de BST/BZN (500 nm/500 nm) publiée en 2011 a décrit le comportement diélectrique mesurée sur les lignes de transmission (de 1 à 50 GHz) sans et avec ajout d'une couche de BZN [96]. L'ajout d'une couche de BZN a diminué les pertes diélectriques de 0,12 à 0,08 (à 10 GHz) accompagnée d'une diminution de la permittivité ( $290 \rightarrow 250$  à 10 GHz) et de l'agilité ( $15 \rightarrow 10$  % à 10 GHz sous 200 kV/cm). L'évolution des propriétés diélectriques de la bicouche avec du BST est moins flagrante que celle obtenue dans notre étude probablement en raison de valeurs nettement plus faibles de permittivité, d'agilité et de pertes diélectriques. Notons également que le champ appliqué dans notre étude reste modéré (22 kV/cm).

### II.3 Discussion des résultats obtenus à basses et à hautes fréquences

Une étude théorique sur l'ajout de matériaux diélectriques dans un ferroélectrique pour des applications en hyperfréquence a été publiée en 2003 [219]. Dans cette étude, plusieurs configurations ont été traitées : les composites en couches alternées diélectrique/ferroélectrique et sous forme de colonnes de diélectrique incluses dans une matrice de ferroélectrique (figure V-14). Dans ces configurations et avec un champ électrique appliqué **perpendiculairement** à la couche, les résultats théoriques ont montré que la configuration en couches alternées conduit à une variation élevée de la permittivité, de l'agilité et des pertes diélectriques, alors que pour la configuration en colonnes, de très faibles variations sont observées.

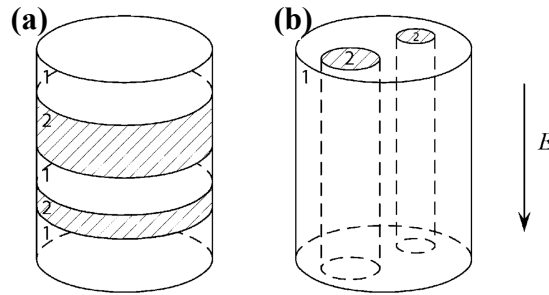


Figure V-14 : Schéma des modèles de matériau composite (2 matériaux : 1-ferroélectrique ; 2-diélectrique) : (a) modèle en couches alternées, (b) modèle en colonnes

Dans notre étude, les mesures effectuées à basses fréquences (capacité planaire) correspondent à la configuration alternée proposée par Astafiev *et al.* [219], avec une évolution des propriétés qui suivent la théorie. Cependant, pour les mesures effectuées en coplanaire (hautes fréquences) sur les bicouches, il est difficile d'attribuer une des configurations. En effet, lors de l'application d'une tension, le champ électrique n'est pas rectiligne comme dans l'étude théorique mais courbé : le champ (1) traverse les couches perpendiculairement, pour ensuite (2) se propager parallèlement à la bicouche et enfin (3) retraverser la bicouche perpendiculairement (figure V-15). Cette configuration semblerait donc être une combinaison des deux modèles proposés dans l'étude théorique [219].

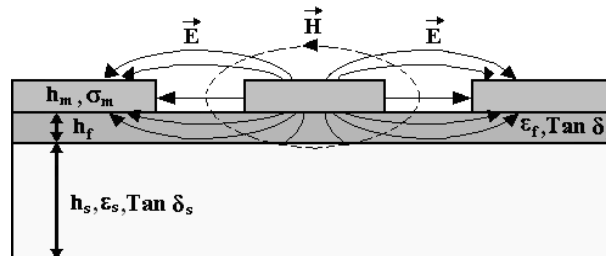


Figure V-15 : Schéma du dispositif coplanaire avec la forme des lignes de champ électrique entre les deux électrodes.

Les résultats obtenus à des fréquences de 100 kHz et à 10 GHz sont semblables : une diminution des pertes diélectriques est accompagnée d'une chute de la permittivité et de l'agilité de l'hétérostructure. Le tableau V-2 liste les différentes caractéristiques diélectriques des hétérostructures étudiées au cours de ce travail avec pour comparaison deux études similaires à base de BST [92, 96].



Réf.	Film ou multicouche	Ep.des couches	% de BZN	Fréq.	$\epsilon_r$ à 0 kV/cm	$\tan \delta$ à 0 kV/cm	Agilité	FoM
Cette étude	KTN	550 nm	-	100 kHz	1850	0,068	25 % (40 kV/cm)	3,67
	BZN*/KTN	30 nm / 500 nm	5,7 %		1770	0,045	10 % (40 kV/cm)	2,22
		210 nm / 610 nm	25,5 %		830	0,016	3 % (40 kV/cm)	1,88
		290 nm / 550 nm	34,4 %		780	0,015	2,5 % (40 kV/cm)	1,66
[92]	BST 60/40	500 nm	-	10 kHz	620	0,02	65 % (400 kV/cm)	32
	BZN/BST	50 nm / 500 nm	10 %		450	0,01	50 % (400 kV/cm)	50
		250nm / 500 nm	30 %		250	0,007	25 % (400 kV/cm)	35
		500 nm / 500 nm	50 %		200	0,006	12 % (400 kV/cm)	20
Cette étude	KTN	600 nm	-	10 GHz	860	0,312	31 % (22 kV/cm)	0,99
	BZN*/KTN	90 nm / 580nm	13,4 %		605	0,319	28 % (22 kV/cm)	0,88
		110 nm / 580 nm	15,9 %		460	0,315	22 % (22 kV/cm)	0,70
	BZN**/KTN	100 nm / 530 nm	15 %		225	0,254	12 % (22 kV/cm)	0,48
[96]	BST	300 nm	-	40 GHz	400	0,253	22.8 % (400 kV/cm)	0,90
	BZN/BST	300 nm / 300 nm	50 %		240	0.166	7,7 % (400 kV/cm)	0,46

(\*) Couche de BZN déposé à 700°C sous une pression de 0,3 mbar O<sub>2</sub>.

(\*\*) Couche de BZN déposé à 600°C sous une pression de 0,3 mbar O<sub>2</sub>.

*Tableau V-2 : Propriétés diélectriques des multicouches de KTN comparées à deux études de multicouches à base de BST [92, 96]: permittivité, pertes diélectriques, agilité et FoM en fonction du pourcentage de BZN dans la multicouche.*

Comme annoncé dans plusieurs travaux (théoriques ou expérimentaux) sur les multicouches de ferroélectrique/diélectrique, l'ajout d'une couche de BZN a provoqué une diminution des pertes diélectriques accompagnée d'une chute de la permittivité et de l'agilité (cf. tableau I-8 (p. 41) : données comparatives des propriétés diélectriques de multicouches

ferroélectrique/diélectrique). Différentes explications peuvent être avancées pour cette chute de  $\epsilon_r$  et de l'agilité : (1) la majeure partie du champ électrique est absorbée par la couche de BZN de plus faible permittivité [2, 95, 220] ; et/ou (2) la présence possible de diffusion entre les couches de KTN et BZN modifiant ainsi les propriétés de polarisation de la couche de KTN.

En conclusion, l'insertion de BZN affecte les propriétés diélectriques de l'ensemble en réduisant les pertes diélectriques accompagnée de la diminution de la permittivité et de l'agilité. L'évolution des propriétés diélectriques des bicouches est semblable pour les mesures à basses fréquences et hautes fréquences, et ce, quelle que soit la configuration des dispositifs (planaire ou coplanaire).

La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature (tableau 1-8 et tableau V-2) montrent que les multicouches à base de KTN possèdent des permittivités plus importantes et des pertes diélectriques plus élevées que celle obtenues pour les multicouches à base de BST ou BTS. Il est difficile de discuter des résultats obtenus pour l'agilité des échantillons. En effet, les études similaires utilisent des champs électriques très élevés ( $> 200$  kV/cm). Par exemple, les agilités obtenues avec des champs électriques de 400 kV/cm pour BST (tableau 1-8 p. 41 et tableau V-2) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les hétérostructures multicouches à base de KTN avec des champs électriques  $\leq 40$  kV/cm. En termes d'application, un compromis agilité/pertes est recherché et accessible. En effet si l'on souhaite des agilités très élevées au détriment des pertes diélectriques, les couches minces de KTN et les multicouches associées sont à leur avantage. A l'inverse, si les pertes diélectriques doivent être relativement faibles ( $< 0,01$ ), les films de BST ou BTS et les multicouches associées seront privilégiés.

## **Dépôts d'hétérostructures multicouches par voie chimique en solution**

La composition des films déposés par CSD est identique à ceux déposés par PLD. La synthèse des résines de KTN et BZN est décrite dans le [chapitre II §-I.2](#) et le [chapitre IV §-III](#), respectivement. Les couches de KTN sont déposées avec une résine de composition  $\text{KTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ , contenant 40 % d'excès de potassium, et la couche BZN à partir d'une résine de composition  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-8}$ . Les conditions de dépôt de chaque matériau sont répertoriées dans le [tableau V-3](#), et les cycles sont répétés afin d'obtenir l'épaisseur désirée.

Paramètre	KTN	BZN
Viscosité de la résine	27 cP	28 cP
Vitesse et temps de rotation ( <i>spin coater</i> )	1000 rpm / 3 sec + 3000 rpm / 20 sec	1000 rpm / 3 sec + 3000 rpm / 10 sec
Figée sur plaque à 300°C / 30 sec		
Température de calcination	300°C / 4 h	300°C / 4 h
Température de cristallisation	675°C / 2 h	675°C / 2 h



Tableau V-3 : Conditions de dépôt, pour un cycle par spin coating, utilisées pour chaque matériau.

### **II.4 Hétérostructure multicouche BZN/KTN/LaAlO<sub>3</sub>(100)<sub>PC</sub>**

Dans un premier temps, le film de KTN a été déposé avec 3 cycles successifs permettant d'obtenir une couche de KTN d'une épaisseur de 270 nm environ. Par la suite le dépôt d'un cycle de BZN a été effectué sur cette couche de KTN. L'épaisseur de la couche de BZN est d'environ 40-50 nm. La [figure V-16](#) présente les diagrammes de diffraction des rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  du film de KTN (50/50) et de l'hétérostructure multicouche BZN/KTN/LAO. La couche de KTN possède deux orientations préférentielles (100) et (110). L'orientation (100) présente à 90 % dans la couche est épitaxiée avec un  $\Delta\omega = 0,5^\circ$  et  $\Delta\phi = 1,5^\circ$ . L'orientation (110) présente à 10 % dans la couche est une orientation texturée ( $\Delta\omega = 0,5^\circ$ ). D'autres réflexions de KTN apparaissent sur le diagramme (111, 210, 211) laissant

penser que certaines zones de la couche sont aléatoirement orientées. Néanmoins, l'intensité de ces pics est relativement faible (facteur 100-200) comparée à celle correspondant à l'orientation (100). La couche de BZN déposée sur la couche de KTN possède des grains sans orientation particulière.

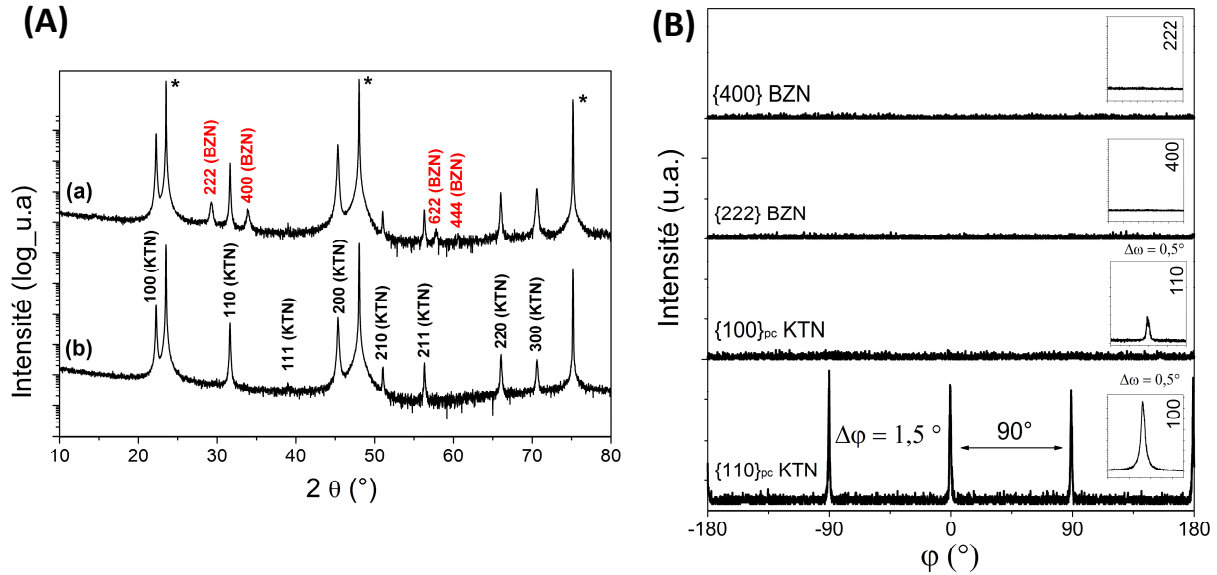


Figure V-16 : (A) Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  de l'hétérostructure BZN/KTN/LAO (a) après et (b) avant le dépôt de la couche supérieure de BZN. Les pics marqués (\*) correspondent au substrat. (B) Diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scan de la réflexion  $\{110\}_{pc}$  et  $\{100\}_{pc}$  de KTN, et  $\{222\}$  et  $\{400\}$  de BZN, ainsi qu'en encart les  $\omega$ -scans correspondant aux orientations  $(100)_{pc}$  et  $(110)_{pc}$  de KTN, et  $(100)$  et  $(111)$  de BZN, respectivement.

La figure V-17 présente les micrographies MEB de la surface et de la tranche des couches de KTN et de l'hétérostructure BZN/KTN/LAO. La surface de l'échantillon avant dépôt de BZN est caractéristique de la couche de KTN constituée de grains formant des amas de l'ordre du micron. La technique de dépôt par CSD permet d'obtenir des films avec une qualité cristalline équivalente (épitaxie) à ceux obtenus par PLD avec une microstructure totalement différente. En effet, la couche déposée par CSD semble avoir une surface plus lisse que celle obtenue par PLD.

Lorsque la couche de BZN recouvre la couche de KTN, l'aspect de la surface change. La couche de BZN est constituée de grains liés entre eux avec une taille d'environ 100 nm et un aspect fondu visible sur les images MEB. Il est possible de distinguer le nombre de cycles et aussi l'épaisseur de film déposé à chaque cycle sur les clichés MEB de la tranche. En effet,

pour observer la tranche, une contrainte mécanique est appliquée pour arracher localement la couche (écaillée), d'où un décollement possible entre les couches de cycles différents. L'épaisseur estimée sur les micrographies de la tranche des échantillons est de 260 nm pour la couche de KTN et de 40 nm pour la couche de BZN. L'ajout de la couche de BZN sur la couche de KTN semble augmenter la rugosité de la couche.

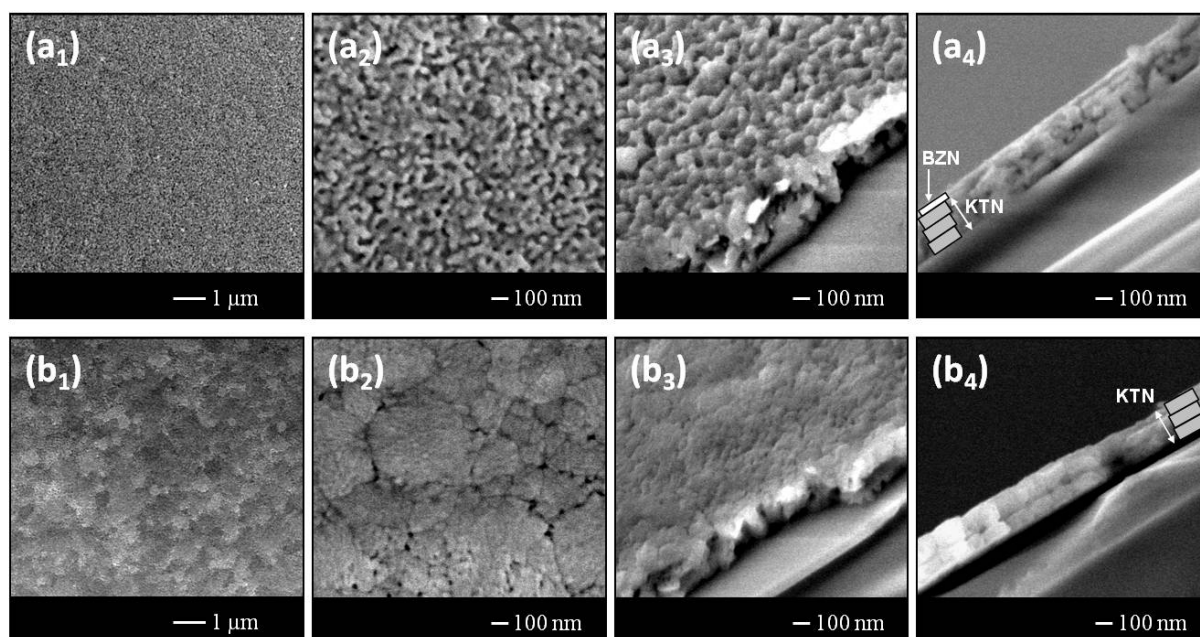


Figure V-17 : Micrographies MEB de la surface à 0°, 45° et 90° de (a<sub>1,2,3,4</sub>) l'hétérostructure BZN/KTN/LAO et (b<sub>1,2,3,4</sub>) la couche de KTN (3 cycles de dépôt).

## II.5 Hétérostructure multicouche KTN/BZN/LaAlO<sub>3</sub>(100)<sub>PC</sub>

La seconde hétérostructure KTN/BZN/LAO a été déposée sur le même principe que la première, avec une couche de BZN suivie d'une couche de KTN déposée en trois cycles. Les diagrammes de DRX ont été effectués avant le dépôt de KTN, après le premier cycle et après le troisième cycle (figure V-18A). La couche de BZN est constituée d'environ 70 % de grains orientés suivant la direction (100) et possède des caractéristiques semblables à celles présentées dans le chapitre IV §-III.1. L'intensité des pics de la couche de BZN diminue au fur et à mesure que l'on dépose KTN. Contrairement à ce que nous observons par PLD, la couche de KTN déposée par CSD est seulement constituée de la phase pérovskite. Cette différence entre les deux méthodes de dépôt est liée au mode et aux conditions de croissance des couches. Lors de la croissance par PLD, la couche de KTN s'initie et cristallise directement

sur la couche de BZN de structure pyrochlore. Par CSD, la phase de cristallisation est totalement différente en raison de la technique en elle même. Effectivement, en raison d'un dépôt d'un film amorphe, la cristallisation de la couche a la possibilité de s'initier sur toute l'épaisseur : à la surface, à l'intérieur du film ou à l'interface au niveau du substrat ou de la couche inférieure. Dans notre cas, la cristallisation de KTN semble être initiée à la surface ou à l'intérieur du film pour s'étendre sur tout le film plutôt qu'à l'interface avec le film de BZN.

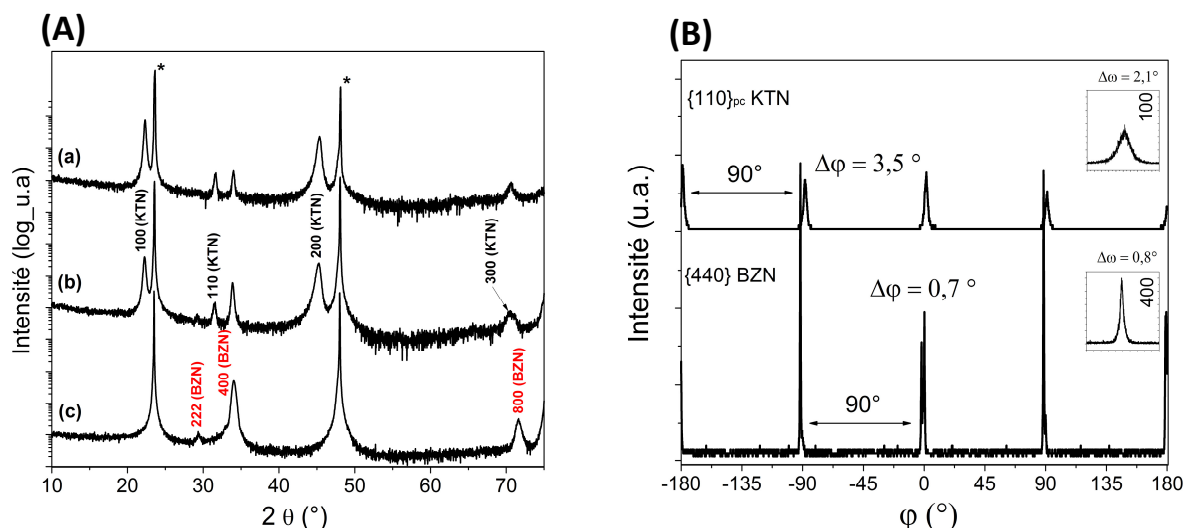


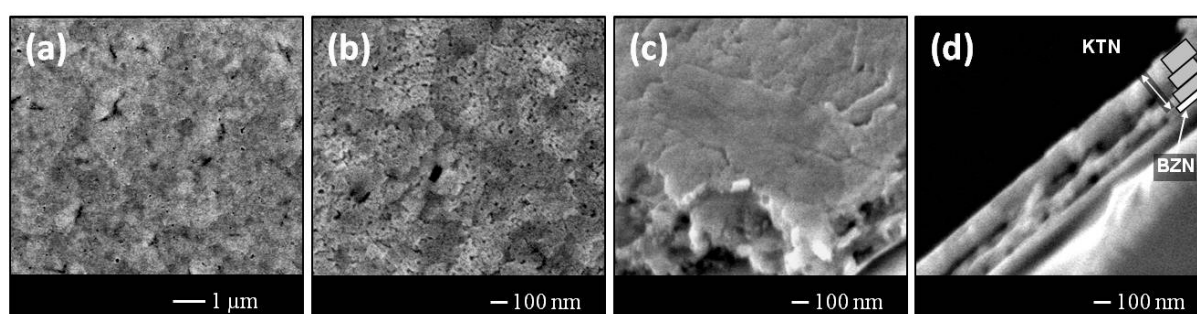
Figure V-18 : (A) Diagrammes de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$  de l'hétérostructure KTN/BZN/LAO : (a) BZN + 3 cycles de dépôt de KTN (b) BZN + 1 cycle de dépôt de KTN et (c) la couche de BZN. Les pics marqués (\*) correspondent au substrat.

(B) Diagrammes de DRX en mode  $\phi$ -scan de la réflexion {440} de BZN et {110}<sub>pc</sub> de KTN, ainsi qu'en encart les  $\omega$ -scans correspondant aux orientations (100) et (100)<sub>pc</sub> de BZN et de KTN, respectivement.

Les couches présentent une orientation préférentielle (100) avec une dispersion angulaire autour de l'axe de croissance de  $\Delta\omega = 0,8^\circ$  et  $\Delta\omega = 2,1^\circ$  pour le film de BZN et KTN, respectivement (figure V-18B). Un ordre dans le plan est observé avec une qualité d'ordre qui est diminuée pour KTN ( $\Delta\phi = 3,5^\circ$ ) par rapport à la couche de BZN ( $\Delta\phi = 0,8^\circ$ ).

L'intensité des pics de diffraction est aussi relativement faible pour la couche de KTN. Ceci pourrait être expliqué par une quantité faible de grains diffractants, ce qui signifierait qu'une partie de la couche est désordonnée. En effet, les dépôts s'effectuent en plusieurs cycles, ainsi le premier cycle peut conduire à une couche épitaxiée, ensuite il peut y avoir une diminution voire disparition de l'ordre dans le plan pour les couches supérieures.

La figure V-19 représente les micrographies MEB de l'hétérostructure finale KTN/BZN/LAO. L'épaisseur de la couche de BZN est estimée à 40 nm et celle de KTN à 270 nm. L'aspect de la couche de KTN est proche de celui observé sur une couche de KTN déposée directement sur LAO (*cf.* figure V-17). Les amas de grains observés sur le film de KTN/LAO sont, ici, nettement moins visibles avec une porosité de la couche qui semble plus marquée. La différence d'épaisseur entre les cycles de dépôt de KTN visible sur le cliché MEB à 90° (*figure V-21d*) peut être expliquée par les effets de bords augmentant avec le nombre de couches déposées. En effet, le cliché de la vue transverse est réalisée sur le bord de l'échantillon, d'où une épaisseur en bordure plus importante pour le dernier cycle de dépôt.



*Figure V-19 : Micrographies MEB de la surface à (a, b) 0°, (c) 45° et (d) 90° de l'hétérostructure KTN/BZN/LAO.*

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré que le contrôle de la croissance des multicouches permet d'obtenir des couches épitaxiées quel que soit l'ordre des couches dans l'empilement. Concernant les dépôts par PLD, la configuration (1) BZN/KTN/LAO permet de réduire la rugosité de surface de la couche de 40 %. La seconde configuration (2) KTN/BZN/LAO nécessite l'utilisation d'une couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$  pour empêcher la cristallisation de phase secondaire dans la couche de KTN. Les analyses SIMS ont montré une diffusion importante entre les couches pour la configuration (2) et relativement faible pour la configuration (1). Nous avons choisi de privilégier l'étude de la configuration (1) pour laquelle des microstructures de surface différentes sont obtenues par simple changement de la température de dépôt de BZN.

Lors de l'ajout de BZN, les mesures des propriétés de la configuration (1) ont montré une baisse importante des pertes diélectriques, accompagnée de la diminution de la permittivité et

de l'agilité, et ce, quelles que soient la fréquence et la configuration de mesure (MIM ou coplanaire). Les multicouches BZN/KTN/substrat présentent : à 100 kHz avec 25 % de BZN, des valeurs de  $\tan \delta = 0,016$ , de  $\epsilon_r = 830$  et d'agilité de 2,2 % (40 kV/cm) ; à 10 GHz avec 15 % de BZN, des valeurs de  $\tan \delta = 0,25$ , de  $\epsilon_r = 225$  et d'agilité de 12 % (22 kV/cm). Des caractéristiques comme celles-ci permettent au matériau KTN d'avoir de forts potentiels, comparé au BST qui possède des caractéristiques identiques mais pour des champs électriques dix fois supérieurs.

Nous avons montré également les avantages des dépôts par CSD comparés à ceux effectués par PLD. En effet, l'utilisation du dépôt par CSD permet de réaliser les multicouches KTN/BZN épitaxiées, sans utiliser de couche intermédiaire de  $\text{KNbO}_3$ , avec des microstructures différentes de celles obtenues par la méthode PLD.





## CONCLUSION ET PERSPECTIVES



Le travail effectué durant ces trois années s'est focalisé sur l'étude de couches minces ou hétérostructures multicouches à base de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) principalement en vue de l'amélioration de leurs propriétés diélectriques pour une utilisation dans des dispositifs accordables en hyperfréquences. Les propriétés recherchées pour les matériaux qui pourraient y être intégrés sont une agilité en tension élevée associée à des pertes diélectriques faibles. Le matériau KTN a montré ses potentialités, cependant il souffre de la présence de pertes diélectriques trop importantes qui freinent son intégration directe dans ces composants électroniques. L'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) a choisi d'étudier depuis plusieurs années ce matériau KTN pour plusieurs raisons : (1) la possibilité d'ajuster la température de Curie par variation de la composition ; (2) les températures de dépôt de films minces plutôt inférieures à celles d'autres matériaux ferroélectriques comme  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  ; (3) les propriétés diélectriques mesurées, au cours de ces dernières années, sur dispositifs qui ont révélé les grandes potentialités de KTN ; (4) et toutes les autres propriétés du matériau KTN telles que les propriétés électro-optiques et piézoélectriques intéressantes.

Pour notre étude nous avons choisi de nous focaliser sur deux compositions de la solution solide  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  : la composition KTN 50/50 ( $x = 0,5$ ) présentant le maximum d'agilité et la composition KTN 65/35 ( $x = 0,35$ ) pour laquelle la température de Curie est attendue légèrement en-delà de la température ambiante. Ces deux compositions permettent d'avoir un matériau avec une agilité relativement élevée, dans sa phase ferroélectrique (KTN 50/50) ou paraélectrique (KTN 65/35). Dans cette thèse, la solution explorée pour améliorer les propriétés diélectriques de KTN a été la réalisation d'hétérostructures multicouches associant KTN à un diélectrique à faibles pertes.

Dans un premier temps, nous avons poursuivi les études des propriétés diélectriques de KTN mesurées sur dispositifs. Les mesures ont été effectuées dans une très large gamme de fréquence (1 à 67 GHz), et avec différentes configurations de mesures. Les films minces déposés sur saphir R présentent à 10 GHz des pertes diélectriques de l'ordre de 0,2 et une agilité pouvant atteindre 37 % à 26 kV/cm (ligne de transmission) et 54 % à 80 kV/cm (sur stub). Les mesures effectuées sur des films déposés sur MgO avec différentes configurations de mesure (cavité résonante, capacité interdigitée et guide rectangulaire) ont révélé une agilité de 41 % (400 kV/cm à 30 GHz), des permittivités de l'ordre de 350, plus faibles que saphir R (environ 600), ainsi que des pertes plus faibles de 0,1. Il a été montré dans la thèse de Q. Simon que ces valeurs de pertes diélectriques et de permittivité observées sur substrat de

MgO sont issues d'une diffusion importante du magnésium dans la couche et donc d'un effet dopage. Les études menées sur le dopage de KTN par MgO ont confirmé cet effet dans le cas de films dopés déposés sur saphir, cependant les mécanismes liés à cette diminution de pertes n'ont pas été totalement élucidés et peuvent être liés à différents effets du dopant. L'analyse par diffraction des rayons X ne peut confirmer la présence ou non de MgO en raison d'une quantité initialement faible de dopage (quelques %<sub>mol</sub>). En conséquence, la réduction des pertes peut être due à une présence de MgO au niveau des joints de grains ou bien à l'insertion du magnésium dans la structure. Durant cette thèse nous avons consacré une partie de nos travaux à poursuivre cette étude sur le dopage de KTN par du MgO.

Nous avons choisi de fixer un pourcentage de dopage (3 %<sub>mol</sub> de MgO) et d'effectuer des caractérisations structurales complémentaires par diffraction des rayons X ainsi que des mesures diélectriques à basses fréquences. L'interprétation des analyses structurales semble montrer que le magnésium s'insérerait dans le site B de la pérovskite, résultat confirmé par les études des propriétés diélectriques à basses fréquences. En effet, le dopage de KTN par MgO induit une diminution de la température de Curie, phénomène précédemment observé sur BST dopé avec  $Mg^{2+}$  en site B de la pérovskite. Des analyses par spectroscopie Raman sembleraient également montrer une modification des modes de vibration des octaèdres  $B_2O_6$  qui peut être corrélée à l'insertion du magnésium dans le site B. Le dopage du magnésium serait alors du type accepteur d'électrons en allant se positionner à la place du tantale ou niobium. Le dopage de KTN par du MgO (3 %<sub>mol</sub>) induit : (1) une modification de la microstructure des films ; (2) une diminution de la température de Curie de 30 K environ ; (3) une diminution des pertes diélectriques à des valeurs d'environ 0,08 associée à la diminution de la permittivité pouvant aller jusqu'à 70 % et de l'agilité à des valeurs de 10 % (40 kV/cm), mesurées à 100 kHz. Cependant, il n'est pas exclu qu'une partie du dopage puisse s'effectuer sous forme d'oxyde de magnésium autour des grains de KTN.

Nous nous sommes ensuite intéressés au matériau diélectrique à faibles pertes :  $Bi_{1,5}Zn_{0,9}Nb_{1,5}O_{6,9}$  (BZN). Ce matériau récemment étudié pour ces propriétés diélectriques dans les dispositifs accordables, est un matériau qui présente des pertes diélectriques très faibles et une accordabilité à des champs électriques élevés ( $\approx$  MV/cm). Dans notre étude, nous avons montré une grande dépendance des caractéristiques structurales et microstructurales des films de BZN en fonction des conditions de dépôt par PLD. Effectivement, l'orientation, la qualité d'orientation et la microstructure sont différentes

suivant la pression en oxygène et la température de dépôt. Ces différences entraînent par la même occasion une variation des propriétés diélectriques des films. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'épitanie suivant l'orientation (111) améliore l'agilité des couches minces de BZN de 6 à 12 %, et la permittivité de 200 à 240. Nous avons aussi mené, en parallèle, une étude des propriétés optiques et diélectriques de couches minces déposées sur  $\text{LaAlO}_3$  et saphir R. Lors de cette étude, nous avons observé une évolution de l'indice de réfraction et de la permittivité mesurée à 10 GHz en fonction de la microstructure. Nous avons attribué cette évolution à la taille des grains qui augmente lorsque la pression de dépôt diminue. Ainsi, le contrôle des conditions de dépôt permet de contrôler les propriétés diélectriques par le biais de la microstructure des couches. Nous avons aussi mis en évidence la présence d'un gradient d'indice de réfraction dans la couche de BZN déposée sur saphir R, et ceci en lien direct avec le substrat, sans utiliser de conditions particulières de synthèse. Le dépôt de films minces par CSD permet également d'obtenir des couches épitanées. Nous avons montré la possibilité d'obtenir des films minces de BZN avec des caractéristiques structurales équivalentes à celles obtenues par PLD malgré des microstructures très différentes. La possibilité de stabiliser, par PLD, une pyrochlore BZN très déficitaire en bismuth et en zinc avec des compositions entre  $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  et la phase dite stoechiométrique  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  a été également mise en évidence.

Nous avons finalement étudié, pour la première fois, des hétérostructures multicouches BZN-KTN qui ont été déposées par deux méthodes de dépôt : PLD et CSD. Tout d'abord, l'étude préliminaire d'hétérostructures BZN/KTN/substrat déposées par PLD sur  $\text{LaAlO}_3$  a montré une diminution importante de la rugosité de surface, atout non négligeable lors du dépôt ultérieur d'électrode métallique. L'hétérostructure inverse KTN/BZN/substrat devient plus complexe avec la nécessité d'insérer une couche intermédiaire entre BZN et KTN afin d'obtenir la structure pérovskite de KTN. En effet, l'insertion d'environ 30 nm de  $\text{KNbO}_3$  a permis d'inhiber la cristallisation de la phase secondaire de type pyrochlore dans la couche de KTN. La croissance des hétérostructures est de type épitaniale pour la multicouche de type KTN/ $\text{KNbO}_3$ /BZN/substrat avec une qualité d'orientation qui diminue lorsqu'on s'éloigne du substrat, alors que l'hétérostructure BZN/KTN/substrat est constituée d'une couche épitanée de KTN et d'une couche supérieure de BZN polycristalline. La croissance d'hétérostructures par CSD semble être moins complexe. Des multicouches équivalentes à celles obtenues par PLD (épitanie, qualité d'orientation) ont été obtenues. De plus, pour l'hétérostructure

KTN/BZN/substrat, aucune phase secondaire de type pyrochlore n'est observée même en l'absence de la couche de  $\text{KNbO}_3$ . Comme indiqué précédemment, les microstructures par CSD sont différentes de celles obtenues par PLD.

L'étude des propriétés diélectriques des multicouches BZN/KTN/substrat déposées par PLD, comparées à des couches de KTN seul, ont été effectuées à basses fréquences sur des multicouches sur Pt(111)/Si(100) et à hautes fréquences sur substrat de saphir R. Les conclusions sur l'effet de l'association d'une couche de BZN avec KTN sont semblables à basses et hautes fréquences quelle que soit la configuration de mesure (planaire ou coplanaire). En effet, une réduction importante des pertes diélectriques est observée de 0,07 à 0,015 à basses fréquences (100 kHz) et de 0,3 à 0,2 à hautes fréquences (10 GHz). Malheureusement, cette réduction des pertes diélectriques est aussi accompagnée de la baisse d'une permittivité et de l'agilité qui atteint des valeurs de 12 % sous 22 kV/cm sur les bicouches. Ces résultats sont toutefois intéressants avec des propriétés diélectriques globalement équivalentes à celles qui peuvent être obtenues sur les couches minces ou hétérostructures à base de BST.

En conclusion, les films et/ou multicouches à base de KTN possèdent généralement une permittivité et une agilité, à champ électrique équivalent, supérieures à ceux à base de BST mais également des pertes diélectrique plus grandes. Ainsi, suivant l'application visée, si l'agilité est privilégiée au détriment des pertes diélectriques, le matériau KTN apparaît intéressant. A l'inverse, le matériau BST où même encore le matériau BZN seul, avec des pertes diélectriques plus faibles, pourrait être choisi si l'agilité n'est pas le facteur déterminant pour l'application visée. Ces travaux nous permettent donc de proposer des matériaux alternatifs, selon les critères de choix au niveau des applications.

Tous ces résultats obtenus durant cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives de recherche dans ce domaine. En effet, des améliorations peuvent encore être apportées aux films minces et multicouches. Ainsi, en particulier, les différents aspects suivant pourraient être explorés :

#### KTN et dopage MgO :

- Les premières observations des résultats de spectroscopie Raman semblent montrer une insertion du magnésium dans la structure de KTN, Une étude approfondie de ces analyses pourrait confirmer la présence du magnésium dans la couche et permettrait d'apporter des précisions quant au site occupé dans la pérovskite.
- La microscopie électronique en transmission sur des films de KTN dopé et non-dopé, devrait permettre quant à elle d'observer où non la présence de magnésium sous forme d'oxyde entre les grains de KTN

#### Optimisation des dispositifs électroniques :

- La partie conception des dispositifs peut être un facteur prépondérant, avec des espaces inter-électrodes réduits à 1  $\mu\text{m}$  qui permettraient d'avoir des champs électriques bien supérieurs ( $\approx 400\text{-}500\text{ kV/cm}$ ).
- La gravure localisée permettant de limiter la présence du matériau accordable dans la zone active du dispositif a montré son efficacité sur les films de KTN en diminuant fortement les pertes sans détérioration forte de l'agilité. Ce travail a été développé dans la thèse de Y. Corredores. On peut donc étendre cette configuration aux multicouches et au matériau KTN dopé MgO.
- Il est également possible d'envisager de recouvrir les dispositifs (électrode supérieure) d'une couche isolante dans l'objectif d'éviter toute perte de signal ou de champ dans l'air.

#### Le matériau BZN

- Nous avons pu réaliser des films de compositions variées à partir de cibles enrichies en bismuth et zinc. Il serait très intéressant de poursuivre cette étude en particulier en évaluant l'impact de la composition en bismuth et en zinc sur les propriétés physiques de la couche mince de BZN



- Lors de l'analyse structurale des films de BZN, nous avons observé une phase non identifiée qui serait présente à l'interface BZN/LAO. Une étude par microscopie électronique en transmission pourrait permettre l'identification de cette phase.
- Les analyses optiques par ellipsométrie spectroscopique ont permis de mettre en évidence la présence d'un gradient d'indice de réfraction dans la couche sur saphir R. Cette variation d'indice de réfraction le long de l'épaisseur ouvre de nouvelles voies en termes d'applications optiques des couches de BZN.

#### Les multicouches de KTN associé à BZN

- Nous avons pu voir au cours du chapitre V l'influence sur les propriétés diélectriques de l'insertion d'une couche de BZN entre KTN et les électrodes. Différentes configurations seraient aussi intéressantes à étudier, notamment la configuration inverse KTN/BZN/substrat et BZN/KTN/BZN/substrat.
- les résultats ont été obtenus avec peu d'échantillons. Une étude plus complète avec des épaisseurs différentes de KTN et de BZN permettrait d'optimiser ces hétérostructures

#### Optimisation de la méthode CSD

- Une première phase d'optimisation des dépôts de couches minces par CSD sur des grandes surfaces a été menée sur BZN. Il serait intéressant de l'étendre à KTN et par la suite aux multicouches. En effet, au cours de travaux antérieurs menés au laboratoire, de premiers résultats de mesures de dispositifs intégrant du KTN déposé par CSD ont montré une amélioration des pertes diélectriques.
- La microstructure des couches de KTN et BZN étant très différente par CSD ou PLD, l'évaluation de l'impact de la microstructure sur les propriétés physiques pourrait être approfondie, sachant que nous avons des films avec des caractéristiques structurales équivalentes.
- L'utilisation de rayons UV peut accentuer le processus de dégradation de la matière organique et notamment à l'étape de calcination, voire le stade où l'on fige le film sur plaque juste après le dépôt. Ces rayons UV pourraient : (1) réduire le nombre de traitements thermiques en déposant plusieurs couches avant de les cristalliser ; (2) réduire considérablement le temps nécessaire pour l'obtention d'un film de 500-600 nm ; (3) en favorisant la dégradation de la matière organique avant l'étape de traitement thermique, augmenter la densité des couches minces.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1]. **S. Gevorgian**, *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*, Springer, **2009**.
- [2]. **A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev et J. Venkatesh**, Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications, *Journal of Electroceramics*, 11, **2003**, 5-66.
- [3]. **M. J. Lancaster, J. Powell et A. Porch**, Thin-film ferroelectric microwave devices, *Superconductor Science and Technology*, 11, **1998**, 1323-1334.
- [4]. **L. B. Kong, S. Li, T. S. Zhang, J. W. Zhai, F. Y. C. Boey et J. Ma**, Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances, *Progress in Materials Science*, 55, **2010**, 840-893.
- [5]. **S. Triebwasser**, Study of Ferroelectric Transitions of Solid-Solution Single Crystals of  $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ , *Physical Review*, 114, **1959**, 63.
- [6]. **A. Rousseau**, Thèse: Couches minces d'oxydes ferroélectriques pour les dispositifs agiles en hyperfréquences : croissance par ablation laser et caractérisations, Université de Rennes 1, **14 octobre 2005**.
- [7]. **A.-G. Moussavou**, Thèse: Couches minces ferroélectriques  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN): applications à la reconfigurabilité de dispositifs hyperfréquences et des antennes BIE., Université de Rennes 1, **15 février 2008**.
- [8]. **Q. Simon**, Thèse: Croissance et caractérisations de couches minces ferroélectriques de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  pour des applications hyperfréquences : contribution à la diminution des pertes diélectriques, Université de Rennes1, **19 novembre 2009**.
- [9]. **C. Kittel**, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, **1976**.
- [10]. **M. Gerl et J.-P. Issi**, *Physique des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, **1997**.
- [11]. **C. Elissalde et J. RAVEZ**, *Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations*, Royal Society of Chemistry, **2001**.
- [12]. **K. Rabe, C. H. Ahn et J.-M. Triscone**, *Physics of Ferroelectrics A Modern Perspective*, Springer, **2007**.
- [13]. **N. M. Alford, J. Breeze, X. Wang, S. J. Penn, S. Dalla, S. J. Webb, N. Ljepojevic et X. Aupi**, Dielectric loss of oxide single crystals and polycrystalline analogues from 10 to 320 K, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, **2001**, 2605-2611.
- [14]. **X. Z. Liu et Y. R. Li**, Dielectric properties of multilayered  $\text{SrTiO}_3$  thin films with graded oxygen vacancy concentration, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 83, **2006**, 67-72.
- [15]. **Y. Fukuda, H. Haneda, I. Sakaguchi, K. Numata, K. Aoki et A. Nishimura**, Dielectric Properties of (Ba, Sr) $\text{TiO}_3$  Thin Films and their Correlation with Oxygen Vacancy Density, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, **1997**, 1514-1516.
- [16]. **X. G. Tang, K. H. Chew et H. L. W. Chan**, Diffuse phase transition and dielectric tunability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics, *Acta Materialia*, 52, **2004**, 5177-5183.
- [17]. **S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Veljko, V. Bovtun, J. Petzelt, Y. L. Wang, N. Setter, J. Levoska, M. Tyunina, J. Macutkevici et J. Banys**, Dielectric relaxation and polar phonon softening in relaxor ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ , *Journal of Applied Physics*, 102, **2007**, 074106-074109.
- [18]. **W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing et L. E. Cross**, Chapitre: Relaxor Ferroelectrics, dans *Piezoelectricity*, Springer Berlin Heidelberg, **2008**, 131-155.

- [19]. **S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J. C. Nino, S. Trolier-McKinstry, M. T. Lanagan et C. A. Randall**, Anomalous broad dielectric relaxation in  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  pyrochlore, *Physical Review B*, 66, **2002**, 054106.
- [20]. **B. Nguyen, Y. Liu et R. L. Withers**, Relaxor dielectric properties of a  $(\text{Ca}_{1.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{NbTi})\text{O}_7$  'misplaced-displacive' cubic pyrochlore synthesised via metallorganic decomposition, *Solid State Communications*, 145, **2008**, 72-76.
- [21]. **A. K. Jonscher**, A new understanding of the dielectric relaxation of solids, *Journal of Materials Science*, 16, **1981**, 2037-2060.
- [22]. **G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya et S. N. Popov**, Ferroelectrics with diffuse phase transitions, *Soviet Physics-Solid State*, 2, **1961**, 2584-2594.
- [23]. **L. E. Cross**, Relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 76, **1987**, 241-267.
- [24]. **J. Toulouse et R. Pattnaik**, Relaxor and superparaelectric behavior in the disordered ferroelectrics KLT and KTN, *Ferroelectrics*, 199, **1997**, 287-305.
- [25]. **D. Viehland, M. Wuttig et L. E. Cross**, The glassy behavior of relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics*, 120, **1991**, 71-77.
- [26]. **V. Westphal, W. Kleemann et M. D. Glinchuk**, Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , *Physical Review Letters*, 68, **1992**, 847-850.
- [27]. **I.-W. Chen, L. Ping et W. Ying**, Structural origin of relaxor perovskites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57, **1996**, 1525-1536.
- [28]. **F. Chu, I. M. Reaney et N. Setter**, Spontaneous (zero-field) relaxor-to-ferroelectric-phase transition in disordered  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , *Journal of Applied Physics*, 77, **1995**, 1671-1676.
- [29]. **X. Wang, H. Wang et X. Yao**, Structures, Phase Transformations, and Dielectric Properties of Pyrochlores Containing Bismuth, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, **1997**, 2745-2748.
- [30]. **D. R. Lide**, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th edition*, **2003-2004**.
- [31]. **G. Busch**, History of ferroelectricity .1. early history of ferroelectricity, *Ferroelectrics*, 74, **1987**, 267-284.
- [32]. **A. F. Devonshire**, Theory of barium titanate, *Philosophical Magazine*, 40, **1949**, p. 1040-1063.
- [33]. **A. F. Devonshire**, Theory of baryum titanate .2, *Philosophical Magazine*, 42, **1951**, 1065-1079.
- [34]. **W. J. Merz**, The Electric and Optical Behavior of  $\text{BaTiO}_3$  Single-Domain Crystals, *Physical Review*, 76, **1949**, 1221.
- [35]. **S. Kasap et P. Capper**, Chapitre: Ferroelectric materials, dans *Handbook of Electronic and Photonic Materials* **2007**, 597-623.
- [36]. **M. T. Sebastian**, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier Ltd, **2008**.
- [37]. **B. Perlman, J. Laskar et K. Lim**, Fine-Tuning Commercial and Military Radio Design, *IEEE Microwave Magazine*, **2008**, 95-106.
- [38]. **L. Liu, L. B. Kong et S. Matitsine**, Tunable effective permittivity of carbon nanotube composites, *Applied Physics Letters*, 93, **2008**, 113106-113103.
- [39]. **B. Pecz, A. El-Shaer, A. Bakin, A. C. Mofor, A. Waag et J. Stoemenos**, Structural characterization of  $\text{ZnO}$  films grown by molecular beam epitaxy on sapphire with  $\text{MgO}$  buffer, *Journal of Applied Physics*, 100, **2006**, 103506-103507.
- [40]. **S. S. Gevorgian et E. L. Kollberg**, Do we really need ferroelectrics in paraelectric phase only inelectrically controlled microwave devices?, *Microwave Theory and*

- Techniques, IEEE Transactions on Microwaves Theory and Techniques*, 49, **2000**, 2117-2124.
- [41]. **X. Zhu, N. Chong, H. L.-W. Chan, C.-L. Choy, K.-H. Wong, Z. Liu et N. Ming**, Epitaxial growth and planar dielectric properties of compositionally graded  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  thin films prepared by pulsed-laser deposition, *Applied Physics Letters*, 80, **2002**, 3376-3378.
- [42]. **O. G. Vendik, E. K. Hollmann, A. B. Kozyrev et A. M. Prudan**, Ferroelectric Tuning of Planar and Bulk Microwave Devices, *Journal of Superconductivity*, 12, **1999**, 325-338.
- [43]. **L. C. Sengupta et S. Sengupta**, Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials, *Materials Research Innovations*, 2, **1999**, 278-282.
- [44]. **Q. Simon, Y. Corredores, X. Castel, R. Benzerga, R. Sauleau, K. Mahdjoubi, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Zhang, P. Laurent et G. Tanné**, Highly tunable microwave stub resonator on ferroelectric  $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  thin film, *Applied Physics Letters*, 99, **2011**, 092904.
- [45]. **F. Ponchel, J. F. Legier, C. Soyer, D. Remiens, J. Midy, T. Lasri et G. Gueguan**, Rigorous extraction tunability of Si-integrated  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  thin film up to 60 GHz, *Applied Physics Letters*, 96, **2010**.
- [46]. **P. M. Suherman, T. J. Jackson, Y. Y. Tse, I. P. Jones, R. I. Chakalova, M. J. Lancaster et A. Porch**, Microwave properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin film coplanar phase shifters, *Journal of Applied Physics*, 99, **2006**.
- [47]. **S. Abadei, S. Gevorgian, C. R. Cho et A. Grishin**, Low-frequency and microwave performances of laser-ablated epitaxial  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  films on high-resistivity  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates, *Journal of Applied Physics*, 91, **2002**, 2267-2276.
- [48]. **A. C. Carter, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer et W. Chang**, Pulsed laser deposition of ferroelectric thin films for room temperature active microwave electronics, *Integrated Ferroelectrics*, 17, **1997**, 273 - 285.
- [49]. **J. Sigman, H. J. Bae, D. P. Norton et L. A. Boatner**, Dielectric response of  $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  thin films, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 81, **2005**, 289-293.
- [50]. **W. Chang, J. S. Horwitz, A. C. Carter, J. M. Pond, S. W. Kirchoefer, C. M. Gilmore et D. B. Chrisey**, The effect of annealing on the microwave properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films, *Applied Physics Letters*, 74, **1999**, 1033-1035.
- [51]. **E. A. Fardin, A. S. Holland, K. Ghorbani, E. K. Akdogan, W. K. Simon, A. Safari et J. Y. Wang**, Polycrystalline  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films on r-plane sapphire: Effect of film thickness on strain and dielectric properties, *Applied Physics Letters*, 89, **2006**, 182907-182903.
- [52]. **X. H. Zhu, E. Defaÿ, B. Guigues, G. Le Rhun, C. Dubarry et M. Aïd**, Low-temperature fabrication of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films with good dielectric properties on platinized silicon substrates, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, **2010**, 471-474.
- [53]. **S. Wang, Z. Li, D. Zhang, G. Zhang, J. Sun et P. Zheng**, Dielectric, Ferroelectric Properties of  $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  Thin Films Prepared by Sol-Gel Process on  $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{MgO}(100)$  Substrates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17, **2000**, 159-162.
- [54]. **A. Reisman, S. Triebwasser et F. Holtzberg**, Phase Diagram of the System  $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$  by the Methods of Differential Thermal and Resistance Analysis, *Journal of the American Chemical Society*, 77, **1955**, 4228-4230.

- [55]. **D. Rytz, Ch. acirc, A. telain, ouml et U. T. chli**, Elastic properties in quantum ferroelectric  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ , *Physical Review B*, 27, **1983**, 6830.
- [56]. **C. B. DiAntonio et S. M. Pilgrim**, Processing, Characterization, and Dielectric Studies on  $\text{K}(\text{TaNb})\text{O}_3$  for Use at Cryogenic Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, **2001**, 2547-2552.
- [57]. **K. Suzuki, W. Sakamoto, T. Yogo et S.-i. Hirano**, Processing of Oriented  $\text{K}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$  Films Using Chemical Solution Deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, **1999**, 1463-1466.
- [58]. **V. Gopalan et R. Raj**, Electric field induced domain rearrangement in potassium niobate thin films studied by in situ second harmonic generation measurements, *Journal of Applied Physics*, 81, **1997**, 865-875.
- [59]. **M. D. Maeder, D. Damjanovic et N. Setter**, Lead Free Piezoelectric Materials, *Journal of Electroceramics*, 13, **2004**, 385-392.
- [60]. **M. Sasaura, T. Imai, H. Kohda, S. Tohno, M. Shimokozono, H. Fushimi, K. Fujiura, S. Toyoda, K. Enbutsu, A. Tate, K. Manabe, T. Matsuura et T. Kurihara**, TSSG pulling and LPE growth of  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  for optical waveguides, *Journal of Crystal Growth*, 275, **2005**, e2099-e2103.
- [61]. **V. Laur, A. Rousseau, G. Tanné, P. Laurent, S. Députier, M. Guilloux-Viry et F. Huret**,  $\text{KTa}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$  (KTN) ferroelectric thin films behavior at microwave frequencies for tunable applications, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, Special Issue on Nanoscale Ferroelectrics*, 53, **2006**, 2280-2286.
- [62]. **W. Chang, A. C. Carter, J. S. Horwitz, S. W. Kirchoefer, J. M. Pond, K. S. Grabowski et D. B. Chrisey**, Dielectric and structural properties of (100)  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  films grown on  $\text{MgO}$ ,  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  substrates by pulsed laser deposition, *Material Research Society Symposium Proceeding*, 493, **1998**, 353-358.
- [63]. **V. Laur, A. Moussavou, G. Tanné, P. Laurent, V. Bouquet, S. Députier, M. Guilloux-Viry et F. Huret**, Tunable DBR resonators using KTN ferroelectric thin films, *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Proceeding*, **2005**, 102-105.
- [64]. **V. Laur, A. Moussavou, G. Tanné, P. Laurent, S. Députier, M. Guilloux-Viry et F. Huret**, KTN thin films-based tunable microwave filter, *Electronics Letters*, 44, **2008**, 533-534.
- [65]. **L. Y. Zhang, V. Laur, A. Pothier, Q. Simon, P. Laurent, N. Martin, M. Guilloux-Viry et G. Tanne**, KTN ferroelectrics-based microwave tunable phase shifter, *Microwave and Optical Technology Letters*, 52, **2010**, 1148-1150.
- [66]. **I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, J. S. Cross et M. Tsukada**, Control of leakage conduction of high-fatigue-endurance  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  film ferroelectric capacitors with  $\text{Pt}/\text{SrRuO}_3$  electrodes, *Applied Physics Letters*, 75, **1999**, 1790-1792.
- [67]. **Q. Simon, V. Bouquet, W. Peng, J. M. Le Floch, F. Houdonougbo, S. Députier, S. Weber, A. Dauscher, V. Madrangas, D. Cros et M. Guilloux-Viry**, Reduction of microwave dielectric losses in  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  thin films by  $\text{MgO}$ -doping, *Thin Solid Films*, 517, **2009**, 5940-5942.
- [68]. **V. Laur, G. Tanné, P. Laurent, A. Rousseau, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry et F. Huret**, Dielectric properties at microwave frequencies: Substrate influence, *Ferroelectrics*, 353, **2007**, 455-462.
- [69]. **H.-S. Kim, T.-S. Hyun, H.-G. Kim, I.-D. Kim, T.-S. Yun et J.-C. Lee**, Orientation effect on microwave dielectric properties of Si-integrated  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films for frequency agile devices, *Applied Physics Letters*, 89, **2006**, 052902-052903.

- [70]. **A. Rousseau, V. Laur, S. Députier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry, G. Tanné, P. Laurent, F. Huret et A. Perrin**, Influence of substrate on the pulsed laser deposition growth and microwave behaviour of  $\text{KTa}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$  potassium tantalate niobate ferroelectric thin films, *Thin Solid Films*, 516, **2008**, 4882-4888.
- [71]. **W. Peng, M. Guilloux-Viry, S. Députier, V. Bouquet, Q. Simon, A. Perrin, A. Dauscher et S. Weber**, Structural improvement of PLD grown  $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  films by the use of  $\text{KNbO}_3$  seed layers, *Applied Surface Science*, 254, **2007**, 1298-1302.
- [72]. **Q. Simon, V. Bouquet, A. Perrin et M. Guilloux-Viry**, Synthesis of  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  (KTN) powders and thin films by polymeric precursor method, *Solid State Sciences*, 11, **2009**, 91-95.
- [73]. **C. Xiang, T. Zhang, R. Pan, J. Wang, Z. Ma et M. Xia**, Influences of deposition parameters on microstructure and dielectric properties of BST thin film deposited by R.F. magnetron sputtering, *Journal of Physics: Conference Series*, 152, **2009**, 012034.
- [74]. **Y. Fan, S. Yu, R. Sun, L. Li, Y. Yin, K.-W. Wong et R. Du**, Microstructure and electrical properties of Mn-doped barium strontium titanate thin films prepared on copper foils, *Applied Surface Science*, 256, **2010**, 6531-6535.
- [75]. **W. Y. Park et C. S. Hwang**, Film-thickness-dependent Curie-Weiss behavior of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin-film capacitors having Pt electrodes, *Applied Physics Letters*, 85, **2004**, 5313-5315.
- [76]. **H. J. Bae et D. P. Norton**, Thickness-dependent tunability for Ti-doped  $\text{K}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$  thin films, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 81, **2005**, 1657-1660.
- [77]. **T. M. Doan, L. Lu et M. O. Lai**, Thickness dependence of structure, tunable and pyroelectric properties of laser-ablated  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, **2010**, 035402.
- [78]. **X. H. Zhu, D. N. Zheng, W. Peng, J. Li et Y. F. Chen**, Enhanced dielectric properties of Mn doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Materials Letters*, 60, **2006**, 1224-1228.
- [79]. **S. S. Kim et C. Park**, Leakage current behaviors of acceptor- and donor-doped  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films, *Applied Physics Letters*, 75, **1999**, 2554-2556.
- [80]. **L. Xiao, K.-L. Choy et I. Harrison**, Co-doped BST thin films for tunable microwave applications, *Surface and Coatings Technology*, 205, **2011**, 2989-2993.
- [81]. **M. W. Cole, W. D. Nothwang, C. Hubbard, E. Ngo et M. Ervin**, Low dielectric loss and enhanced tunability of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  based thin films via material compositional design and optimized film processing methods, *Journal of Applied Physics*, 93, **2003**, 9218-9225.
- [82]. **X. Sun, B. Zhu, T. Liu, M. Li, X.-Z. Zhao, D. Wang, C. Sun et H. L. W. Chan**, Dielectric and tunable properties of K-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Applied Physics*, 99, **2006**, 084103-084106.
- [83]. **Y. Zhang, G. Wang, Y. Chen, F. Cao, L. Yang et X. Dong**, Effect of Donor, Acceptor, and Donor–Acceptor Codoping on the Electrical Properties of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  Thin Films for Tunable Device Applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, **2009**, 2759-2761.
- [84]. **J. Oh, S. Delprat, M. Ismail, M. Chaker, E. E. Djoumessi et K. E. Wu**, Improvement of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films microwave properties using codoping with Mg-W and Al-W, *Integrated Ferroelectrics*, 112, **2010**, 24-32.
- [85]. **S. L. Delprat, J. Oh, F. Xu, L. Li, E. E. Djoumessi, M. Ismail, M. Chaker et K. Wu**, Fully Distributed Tunable Bandpass Filter Based on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  Thin-Film Slow-Wave Structure, *International Journal of Microwave Science and Technology*, 2011, **2011**, 9 pages.



- [86]. **L. Yan, L. B. Kong, L. F. Chen, K. B. Chong, C. Y. Tan et C. K. Ong**, Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> composite thin films with promising microwave dielectric properties for microwave device applications, *Applied Physics Letters*, 85, **2004**, 3522-3524.
- [87]. **H. Tian, Y. Wang, D. Wang, J. Miao, J. Qi, H. L. W. Chan et C. L. Choy**, Dielectric properties and abnormal C-V characteristics of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> - Bi<sub>1.5</sub>ZnNb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> composite thin films grown on MgO (001) substrates by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*, 89, **2006**, 142905-142903.
- [88]. **M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar et A. S. Bhalla**, Novel barium strontium titanate Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO thin film composites for tunable microwave devices, *Materials Letters*, 57, **2003**, 4232-4236.
- [89]. **M. Jain, S. B. Majumder, R. S. Katiyar et A. S. Bhalla**, Structural and dielectric properties of heterostructured BST thin films by sol-gel technique, *Thin Solid Films*, 447-448, **2004**, 537-541.
- [90]. **X. Yan, W. Ren, P. Shi, X. Wu et X. Yao**, Enhanced tunable dielectric properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> multilayer thin films by a sol-gel process, *Thin Solid Films*, 520, **2011**, 789-792.
- [91]. **X. Yan, W. Ren, P. Shi, X. Wu, X. Chen et X. Yao**, Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> multilayer thin films prepared by sol-gel method, *Applied Surface Science*, 255, **2008**, 2129-2132.
- [92]. **L. Yang, G. Wang, X. Dong et D. Rémiens**, Improved Dielectric Properties of Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub>/(111)-Oriented Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Bilayered Films for Tunable Microwave Applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, **2010**, 1215-1217.
- [93]. **J. Singh et S. B. Krupanidhi**, Multilayer Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> / Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> / Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> thin films for tunable microwave applications, *Applied Surface Science*, 257, **2011**, 2214-2217.
- [94]. **S.-X. Wang, M.-S. Guo, X.-H. Sun, T. Liu, M.-Y. Li et X.-Z. Zhao**, Tunable, low loss Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub>/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> sandwich films, *Applied Physics Letters*, 89, **2006**, 212907-212903.
- [95]. **S. J. Wang, S. Miao, I. M. Reaney, M. O. Lai et L. Lu**, Enhanced tunable and pyroelectric properties of Ba(Ti<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>)O<sub>3</sub> thin films with Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub> buffer layers, *Applied Physics Letters*, 96, **2010**, 082901-082903.
- [96]. **L. Yang, G. Wang, X. Dong, F. Ponchel et D. Rémiens**, Microwave Properties of Bi<sub>1.5</sub>Zn<sub>1.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>O<sub>7</sub>/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Hetero Layered Films Directly Sputtered on Si up to 50 GHz, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, **2011**, 2262-2265.
- [97]. **H. M. Smith et A. F. Turner**, Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser, *Applied Optics*, 4, **1965**, 147-148.
- [98]. **D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean et M. Croft**, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T<sub>c</sub> bulk material, *Applied Physics Letters*, 51, **1987**, 619-621.
- [99]. **S. Yilmaz, T. Venkatesan et R. Gerhard-Multhaupt**, Pulsed laser deposition of stoichiometric potassium-tantalate-niobate films from segmented evaporation targets, *Applied Physics Letters*, 58, **1991**, 2479-2481.
- [100]. **L. A. Knauss, K. S. Harshavardhan, H. M. Christen, H. Y. Zhang, X. H. He, Y. H. Shih, K. S. Grabowski et D. L. Knies**, Growth of nonlinear optical thin films of KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> on GaAs by pulsed laser deposition for integrated optics, *Applied Physics Letters*, 73, **1998**, 3806-3808.

- [101]. **H.-M. Christen, D. P. Norton, L. A. Géa et L. A. Boatner**, Pulsed laser deposition of solid-solution films using segmented targets, *Thin Solid Films*, 312, **1998**, 156-159.
- [102]. **M. Wei-Dong, Z. Zi-Sen, W. Shi-Min, Z. Duan-Ming, X. De-Sheng, W. Xiao-Dong et C. Zhong-Jun**, Preparation of Perovskite Structure  $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  Films by Pulsed Laser Deposition on Si Substrates, *physica status solidi (a)*, 176, **1999**, 985-990.
- [103]. **J. J. Ebelmen**, *C.R. Académie des Sciences de Paris*, 21, **1845**, 502.
- [104]. M. Pechini, U. S. Patent, 1967.
- [105]. **M. Liu et D. Wang**, Preparation of  $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_z\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-x}$  thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates, *Journal of Materials Research*, 10, **1995**, 3210-3221.
- [106]. **S. M. Zanetti, E. Longo, J. A. Varela et E. R. Leite**, Microstructure and phase evolution of  $\text{SrTiO}_3$  thin films on Si prepared by the use of polymeric precursors, *Materials Letters*, 31, **1997**, 173-178.
- [107]. **V. Bouquet, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, M. Guilloux Viry et A. Perrin**, Multi-layered  $\text{LiNbO}_3$  films prepared by a polymeric precursor method, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, **2001**, 1521-1524.
- [108]. **D. Meyerhofer**, Characteristics of resist films produced by spinning, *Journal of Applied Physics*, 49, **1978**, 3993-3997.
- [109]. **H. Fujiwara**, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, Wiley, **2007**.
- [110]. **V. Laur, A. Rousseau, G. Tanne, P. Laurent, F. Huret, M. Guilloux-Viry, B. Della et EuMa**, *Tunable microwave components based on  $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  ferroelectric material*, Horizon House Publications Ltd, **2005**.
- [111]. **F. Bernoux**, *Ellipsométrie - Théorie*, **2003**.
- [112]. **O. Acher, E. Bigan et B. Drevillon**, Improvements of phase-modulated ellipsometry, *Review of Scientific Instruments*, 60, **1989**, 65-77.
- [113]. **A. L. Cauchy**, Sur la réfraction et la réflexion de la lumière, *Bulletin des sciences mathématiques*, 14, **1830**, 6-10.
- [114]. **M. Honda**, *The Impedance measurement handbook*, Yokogawa-Hewlett-Packard, LTD, **1989**.
- [115]. **Y. Corredores**, *Thèse: Intégration de matériaux de couches minces ferrélectriques de  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  dans des dispositifs électromagnétiques reconfigurables*, **Date prévue en fin 2012**.
- [116]. **V. Laur**, *Thèse: Contribution à la réalisation de circuits reconfigurables hyperfréquences à partir de couches minces ferroélectriques*, Université de Bretagne Occidentale, **14 novembre 2007**.
- [117]. **W. Peng, V. Bouquet, S. Députier, Q. Simon, M. Guilloux-Viry et A. Perrin**, Effect of thin  $\text{KNbO}_3$  seed layers on pulsed laser deposited ferroelectric  $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  films for microwave tunable application, *Integrated Ferroelectrics*, 93, **2007**, 126-132.
- [118]. **M. Tanaka et G. Honjo**, Electron Optical Studies of Barium Titanate Single Crystal Films, *Journal of the Physical Society of Japan*, 19, **1964**, 954.
- [119]. **M. Otoničar, S. D. Škapin, B. Jančar, R. Ubić et D. Suvorov**, Analysis of the Phase Transition and the Domain Structure in  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Perovskite Ceramics by In Situ XRD and TEM, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, **2010**, 4168-4173.
- [120]. **X. R. Huang, S. S. Jiang, X. Y. Xu, J. Y. Wang, Q. C. Guan, J. H. Jiang et D. Feng**, Ferroelectric domain structures and phase transitions in  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  crystals, *physica status solidi (a)*, 148, **1995**, 611-618.

- [121]. **P. Buffat, J. D. Ganière, M. Rappaz et D. Rytz**, Natural and etched surfaces in para- and ferroelectric  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ : A study by scanning electron microscopy and x-ray topography, *Journal of Crystal Growth*, 74, **1986**, 353-361.
- [122]. **H. P. Xu, Q. Li, D. Feng, G. J. Shen, Q. C. Guan et J. Y. Wang**, Transmission electron microscopic observations of ferroelectric domains in potassium tantalate niobate crystals, *Ferroelectrics*, 146, **1993**, 137-144.
- [123]. **R. Serneels, M. Snykers, P. Delavignette, R. Gevers et S. Amelinckx**, Friedel's Law in Electron Diffraction as Applied to the Study of Domain Structures in Non-Centrosymmetrical Crystals, *physica status solidi (b)*, 58, **1973**, 277-292.
- [124]. **Y. H. Hu, H. M. Chan, Z. X. Wen et M. P. Harmer**, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy Study of Ferroelectric Domains in Doped  $\text{BaTiO}_3$ , *Journal of the American Ceramic Society*, 69, **1986**, 594-602.
- [125]. **S.-Y. Cheng, N.-J. Ho et H.-Y. Lu**, Transformation-Induced Twinning: The  $90^\circ$  and  $180^\circ$  Ferroelectric Domains in Tetragonal Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, **2006**, 2177-2187.
- [126]. **G. Arlt et P. Sasko**, Domain configuration and equilibrium size of domains in  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *Journal of Applied Physics*, 51, **1980**, 4956-4960.
- [127]. **E. Simon, F. Borodavka, I. Gregora, D. Nuzhnyy, S. Kamba, J. Hlinka, A. Bartasyte et S. Margueron**, Ferroelectric domains in epitaxial  $\text{PbTiO}_3$  films on  $\text{LaAlO}_3$  substrate investigated by piezoresponse force microscopy and far-infrared reflectance, *Journal of Applied Physics*, 110, **2011**, 084115-084116.
- [128]. **A. Bartasyte, J. Kreisel, W. Peng et M. Guilloux-Viry**, Temperature-dependent Raman scattering of  $\text{KTa}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  thin films, *Applied Physics Letters*, 96, **2010**.
- [129]. **V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorný et J. Petzelt**, Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, **2006**, 2889-2898.
- [130]. **S. Song, J. Zhai, L. Gao, X. Yao, S. Lu et Z. Xu**, Thickness-dependent dielectric and tunable properties of barium stannate titanate thin films, *Journal of Applied Physics*, 106, **2009**, 024104-024105.
- [131]. **J. D. Baniecki, R. B. Laibowitz, T. M. Shaw, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, D. E. Kotecki, H. Shen et Q. Y. Ma**, Dielectric relaxation of  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin films from 1 mHz to 20 GHz, *Applied Physics Letters*, 72, **1998**, 498-500.
- [132]. **H. T. Su, P. M. Suherman, T. J. Jackson, F. Huang et M. J. Lancaster**, Novel Tunable Bandpass Filter Realized Using Barium - Strontium - Titanate Thin Films, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 56, **2008**, 2468-2473.
- [133]. **P. Quefelec, V. Laur, F. Rasoanov, J.-M. Le Floch, D. Passerieux, D. Cros, V. Madrangeas, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, G. Houzet, T. Lacrovez, C. Bermond et B. Flechet**, Inter-comparaison de caractérisations électromagnétiques de couches minces ferroélectriques, *JCMM 2012 : 12<sup>ème</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux 2012*.
- [134]. **L. Yang, F. Ponchel, G. Wang, D. Remiens, J.-F. Legier, D. Chateigner et X. Dong**, Microwave properties of epitaxial (111)-oriented  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  up to 40 GHz, *Applied Physics Letters*, 97, **2010**, 162909-162903.
- [135]. **Y. Liu, R. L. Withers, T. R. Welberry, H. Wang et H. Du**, Crystal chemistry on a lattice: The case of BZN and BZN-related pyrochlores, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, **2006**, 2141-2149.
- [136]. **R. D. Shannon et C. T. Prewitt**, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallographica Section B*, 25, **1969**, 925-946.

- [137]. **M. W. Lufaso et P. M. Woodward**, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS, *Acta Crystallographica Section B*, 57, **2001**, 725-738.
- [138]. **J. J. van der Klink et S. N. Khanna**, Off-center lithium ions in  $\text{KTaO}_3$ , *Physical Review B*, 29, **1984**, 2415-2422.
- [139]. **G. A. Samara**, The relaxational properties of compositionally disordered ABO 3 perovskites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, **2003**, R367.
- [140]. **M. W. Cole, C. Hubbard, E. Ngo, M. Ervin, M. Wood et R. G. Geyer**, Structure--property relationships in pure and acceptor-doped  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films for tunable microwave device applications, *Journal of Applied Physics*, 92, **2002**, 475-483.
- [141]. **M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood et R. L. Pfeiffer**, The influence of Mg doping on the materials properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films for tunable device applications, *Thin Solid Films*, 374, **2000**, 34-41.
- [142]. **B. Su et T. W. Button**, Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics, *Journal of Applied Physics*, 95, **2004**, 1382-1385.
- [143]. **L. Szymczak, Z. Ujma, M. Adamczyk et M. Pawelczyk**, Effect of Nb-doping on the microstructure and dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.80}\text{Sr}_{0.20})\text{TiO}_3$  ceramics, *Ceramics International*, 34, **2008**, 1993-2000.
- [144]. **R. S. Katiyara, M. Jaina, S. B. Majumdera, R. R. Romanofskya, F. W. v. Keulsa et F. A. Mirandaa**, Investigations on Sol-Gel Derived  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta\text{O}_3$  ( $\delta = 0.0$  to 5.0 at%) Thin Films for Phase Shifter Applications, *2002 MRS Spring Meeting.*, 720, **2002**, H2.1.
- [145]. **F. M. Pontes, E. R. Leite, D. S. L. Pontes, E. Longo, E. M. S. Santos, S. Mergulhao, P. S. Pizani, J. F. Lanciotti, T. M. Boschi et J. A. Varela**, Ferroelectric and optical properties of  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  thin film, *Journal of Applied Physics*, 91, **2002**, 5972-5978.
- [146]. **C. B. Parker, J. P. Maria et A. I. Kingon**, Temperature and thickness dependent permittivity of  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  thin films, *Applied Physics Letters*, 81, **2002**, 340-342.
- [147]. **M. W. Cole, P. C. Joshi et M. H. Ervin**, La doped  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films for tunable device applications, *Journal of Applied Physics*, 89, **2001**, 6336-6340.
- [148]. **C. Ang, Z. Yu et Z. Jing**, Impurity-induced ferroelectric relaxor behavior in quantum paraelectric  $\text{SrTiO}_3$  and ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$ , *Physical Review B*, 61, **2000**, 957-961.
- [149]. **A. Mesquita, M. I. B. Bernardi, C. Godart, P. S. Pizani, A. Michalowicz et V. R. Mastelaro**, Grain size effect on the structural and dielectric properties of  $\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramic compound, *Ceramics International*.
- [150]. **D. Fasquelle, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, S. Députier, A. Perrin et J. C. Carru**, Dielectric and structural characterization of  $\text{KNbO}_3$  ferroelectric thin films epitaxially grown by pulsed laser deposition on Nb doped  $\text{SrTiO}_3$ , *Thin Solid Films*, 518, **2010**, 3432-3438.
- [151]. **Z. Yu, C. Ang, R. Guo et A. S. Bhalla**, Dielectric properties and tunability of  $(\text{Sr,Bi})\text{TiO}_3$  with MgO additive, *Materials Letters*, 57, **2003**, 2927-2931.
- [152]. **M. W. Cole, E. Ngo, S. Hirsch, M. B. Okatan et S. P. Alpay**, Dielectric properties of MgO-doped compositionally graded multilayer barium strontium titanate films, *Applied Physics Letters*, 92, **2008**, 072906-072903.
- [153]. **P. C. Joshi et M. W. Cole**, Mg-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films for tunable microwave applications, *Applied Physics Letters*, 77, **2000**, 289-291.
- [154]. **S. Y. Lee et T. Y. Tseng**, Electrical and dielectric behavior of MgO doped  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate, *Applied Physics Letters*, 80, **2002**, 1797-1799.

- [155]. **M.-C. Chiu, H.-C. Yao, C.-J. Huang et F.-S. Shieu**, Improvement of dielectric properties of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films by MgO doping, *Journal of Applied Physics*, 102, **2007**, 014110-014118.
- [156]. **U. C. Chung, C. Elissalde, M. Maglione, C. Estournes, M. Pate et J. P. Ganne**, Low-losses, highly tunable  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{MgO}$  composite, *Applied Physics Letters*, 92, **2008**, 042902-042903.
- [157]. **J. M. Longo, P. M. Racciah et Goodenough.Jb**,  $\text{Pb}_2\text{M}_2\text{O}_{7-x}$  (M=Ru,Ir,Re) - preparation and properties of oxygen deficient Pyrochlores, *Materials Research Bulletin*, 4, **1969**, 191-&.
- [158]. **A. W. Sleight**, New ternary oxides of mercury with pyrochlore structure, *Inorganic Chemistry*, 7, **1968**, 1704-&.
- [159]. **J. Pannetier**, Electrostatic energy of pyrochlore lattices, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34, **1973**, 583-589.
- [160]. **K. Brendan J**, Oxygen Vacancies in Pyrochlore Oxides: Powder Neutron Diffraction Study of  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$  and  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 123, **1996**, 14-20.
- [161]. **R. A. Beyerlein, H. S. Horowitz, J. M. Longo, M. E. Leonowicz, J. D. Jorgensen et F. J. Rotella**, Neutron-diffraction investigation of ordered oxygen vacancies in the defect pyrochlores  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$  and  $\text{PbTiNb}_2\text{O}_{6.5}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 51, **1984**, 253-265.
- [162]. **Y. Piffard et M. Tournoux**, Structure of pyrochlore,  $\text{Tl}_{0.51}\text{Sb(III)}_{0.71}\text{Sb(V)}_2\text{O}_{6.32}$ , *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 35, **1979**, 1450-1452.
- [163]. **S. H.G**, Pyrochlore-related phases in the lead oxide-tantalum oxide system, *Journal of Solid State Chemistry*, 43, **1982**, 131-139.
- [164]. **F. Beech, W. M. Jordan, C. R. A. Catlow, A. Santoro et B. C. H. Steele**, Neutron powder diffraction structure and electrical properties of the defect pyrochlores  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Pb}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_{6.5}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 77, **1988**, 322-335.
- [165]. **M. Valant et P. K. Davies**, Crystal Chemistry and Dielectric Properties of Chemically Substituted  $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$  and  $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3})\text{O}_7$  Pyrochlores, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, **2000**, 147-153.
- [166]. **J. C. Nino, M. T. Lanagan et C. A. Randall**, Dielectric relaxation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO--Nb}_2\text{O}_5$  cubic pyrochlore, *Journal of Applied Physics*, 89, **2001**, 4512-4516.
- [167]. **I. Levin, T. G. Amos, J. C. Nino, T. A. Vanderah, C. A. Randall et M. T. Lanagan**, Structural Study of an Unusual Cubic Pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 168, **2002**, 69-75.
- [168]. **R. L. Withers, T. R. Welberry, A. K. Larsson, Y. Liu, L. Norén, H. Rundlöf et F. J. Brink**, Local crystal chemistry, induced strain and short range order in the cubic pyrochlore  $(\text{Bi}_{1.5-x})(\text{Zn}_{0.5-y})(\text{Zn}_{0.5-z})\text{Nb}_{1.5-w}\text{O}_{(7-1.5x-y-z-2.5w)}$  (BZN), *Journal of Solid State Chemistry*, 177, **2004**, 231-244.
- [169]. **V. Krayzman, I. Levin et J. C. Woicik**, Local structure of displacively disordered pyrochlore dielectrics, *Chemistry of Materials*, 19, **2007**, 932-936.
- [170]. **Y. Liu, R. Withers, T. Welberry, H. Wang, H.-L. Du et X. Yao**, Structural disorder in BZN-based pyrochlores, *Journal of Electroceramics*, 21, **2008**, 401-404.
- [171]. **D. Huiling et Y. Xi**, Structural trends and dielectric properties of Bi-based pyrochlores, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15, **2004**, 613-616.
- [172]. **W. Ren, S. Trolier-McKinstry, C. A. Randall et T. R. Shrout**, Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications, *Journal of Applied Physics*, 89, **2001**, 767-774.

- [173]. **R. L. Thayer, C. A. Randall et S. Troler-McKinstry**, Medium permittivity bismuth zinc niobate thin film capacitors, *Journal of Applied Physics*, 94, **2003**, 1941-1947.
- [174]. **Y. C. Lee et K. H. Ko**, Tunable coplanar waveguide (CPW line integrating bismuth zinc niobate (BZN) thin films, *Progress In Electromagnetics Research Letters*, 19, **2010**, 75-82.
- [175]. **J. Lu, Z. Chen, T. R. Taylor et S. Stemmer**, Composition control and dielectric properties of bismuth zinc niobate thin films synthesized by radio-frequency magnetron sputtering *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21, **2003**, 1745-1751.
- [176]. **J. Park, J. Lu, S. Stemmer et R. A. York**, Microwave dielectric properties of tunable capacitors employing bismuth zinc niobate thin films, *Journal of Applied Physics*, 97, **2005**, 084110-084114.
- [177]. **J. Park, J. W. W. Lu, D. S. Boesch, S. Stemmer et R. A. York**, Distributed phase shifter with pyrochlore bismuth zinc niobate thin films, *Ieee Microwave and Wireless Components Letters*, 16, **2006**, 264-266.
- [178]. **Y. P. Hong, S. Ha, H. Y. Lee, Y. C. Lee, K. H. Ko, D.-W. Kim, H. B. Hong et K. S. Hong**, Voltage tunable dielectric properties of rf sputtered  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  pyrochlore thin films, *Thin Solid Films*, 419, **2002**, 183-188.
- [179]. **A. K. Tagantsev, J. Lu et S. Stemmer**, Temperature dependence of the dielectric tunability of pyrochlore bismuth zinc niobate thin films, *Applied Physics Letters*, 86, **2005**, 032901-032903.
- [180]. **S. W. Jiang et Y. R. Li**, Effect of Zinc Content on Dielectric Properties of Cubic Pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  Thin Films, *Japanese journal of applied physics*, 48, **2009**.
- [181]. **K. Korsah, R. Kisner, L. Boatner, H. Christen et D. Paris**, Preliminary investigation of KTN as a surface acoustic wave infrared/thermal detector, *Sensors and Actuators A: Physical*, 119, **2005**, 358-364.
- [182]. **L. Z. Cao, W. Y. Fu, S. F. Wang, Q. Wang, Z. H. Sun, H. Yang, B. L. Cheng, H. Wang et Y. L. Zhou**, Effects of film thickness and preferred orientation on the dielectric properties of  $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$  films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2007**, 2906.
- [183]. **K. Sudheendran et K. C. J. Raju**, Realization of Tunable Varactors Using  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  Thin Films, *Key Engineering Materials*, 421-422, **2009**, 153-156.
- [184]. **X. Zhang, W. Ren, P. Shi, X. Chen et X. Wu**, Effect of oxygen pressure on structure and properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  pyrochlore thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 256, **2010**, 1861-1866.
- [185]. **S. W. Jiang, B. Jiang, X. Z. Liu et Y. R. Li**, Laser deposition and dielectric properties of cubic pyrochlore bismuth zinc niobate thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 24, **2006**, 261-263.
- [186]. **J. Lu, S. Schmidt, D. S. Boesch, N. Pervez, R. A. York et S. Stemmer**, Low-loss tunable capacitors fabricated directly on gold bottom electrodes, *Applied Physics Letters*, 88, **2006**, 112905-112903.
- [187]. **J. Singh et S. B. Krupanidhi**, Probing disorder in cubic pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  (BZN) thin films, *Solid State Communications*, 150, **2010**, 2257-2261.
- [188]. **M. Valant et P. K. Davies**, Synthesis and dielectric properties of pyrochlore solid solutions in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  system, *Journal of Materials Science*, 34, **1999**, 5437-5442.
- [189]. **K. B. Tan**, Thèse: Thèse : Phase Diagram, And Structural And Electrical Properties Of Pyrochlores In  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  Ternary System, University of Putra, Putra, **2007**.

- [190]. **L. Z. Cao et al.**, C -axial oriented  $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$  thin film grown on Nb doped  $\text{SrTiO}_3$  substrate by pulsed laser deposition, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, **2007**, 1460.
- [191]. **H.-F. Cheng, Y.-C. Chen et I. N. Lin**, Frequency response of microwave dielectric  $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$  thin films laser deposited on indium--tin oxide coated glass, *Journal of Applied Physics*, 87, **2000**, 479-483.
- [192]. **J. H. Park, C. J. Xian, N. J. Seong, S. G. Yoon, S. H. Son, H. M. Chung, J. S. Moon, H. J. Jin, S. E. Lee, J. W. Lee, H. D. Kang, Y. K. Chung et Y. S. Oh**, Development of embedded capacitor with bismuth-based pyrochlore thin films at low temperatures for printed circuit board applications, *Microelectronics Reliability*, 47, **2007**, 755-758.
- [193]. **Y. Choi, I. D. Kim, H. L. Tuller et A. I. Akinwande**, Low-voltage organic transistors and depletion-load inverters with high-K pyrochlore BZN gate dielectric on polymer substrate, *Ieee Transactions on Electron Devices*, 52, **2005**, 2819-2824.
- [194]. **X. Zhang, W. Ren, P. Shi, A. Tian, H. Xin, X. Chen, X. Wu et X. Yao**, Influence of substrate temperature on structures and dielectric properties of pyrochlore  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 256, **2010**, 6607-6611.
- [195]. **Y. P. Hong, S. Ha, H. Y. Lee, Y. C. Lee, K. H. Ko, D. W. Kim, H. B. Hong et K. S. Hong**, RF sputtered BZN pyrochlore thin films for voltage tunable dielectric device applications, *Materials Issues for Tunable Rf and Microwave Devices Iii*, 720, **2002**, 73-78.
- [196]. **D. Bäuerle**, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, **2011**.
- [197]. **K. S. S. Harsha**, Chapitre: 9 - Nucleation and Growth of Films, dans *Principles of Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier Ltd, **2006**.
- [198]. **N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo et S. Iwai**, Structural investigation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  at 2170 K, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 36, **1980**, 228-230.
- [199]. **M. Desjonquères, C. et D. Spanjaard**, Étude théorique de divers processus atomiques de croissance sur les surfaces métalliques, *J. Phys. IV France*, 06, **1996**, C7-19-C17-30.
- [200]. **K. B. Tan, C. K. Lee, Z. Zainal, G. C. Miles et A. R. West**, Stoichiometry and doping mechanism of the cubic pyrochlore phase in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ , *Journal of Materials Chemistry*, 15, **2005**, 3501-3506.
- [201]. **S. M. Zanetti, S. A. Silva et G. P. Thim**, A chemical route for the synthesis of cubic bismuth zinc niobate pyrochlore nanopowders, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, **2004**, 4546-4551.
- [202]. **S. M. Zanetti et S. A. Silva**, Synthesis and characterization of bismuth zinc niobate pyrochlore nanopowders, *Materials Research*, 10, **2007**, 261-266.
- [203]. **S. M. Zanetti et S. A. Silva**, Structural and optical properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  pyrochlore thin films prepared by chemical method, *Thin Solid Films*, 497, **2006**, 72-76.
- [204]. **M. Biegalski, R. Thayer, J. Nino et S. Trolier-McKinstry**, Dielectric properties of capacitor materials in the optical frequency range, *Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, ISAF 2002*, **2002**, 7-10.
- [205]. **K. Sudheendran, M. Ghanashyam Krishna et K. Raju**, Effect of process parameters and post-deposition annealing on the microwave dielectric and optical properties of pulsed laser deposited  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  thin films, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 95, **2009**, 485-492.

- [206]. **J.-G. Cheng, J. Wang, T. Dechakupt et S. Trolrier-McKinstry**, Low-temperature crystallized pyrochlore bismuth zinc niobate thin films by excimer laser annealing, *Applied Physics Letters*, 87, **2005**, 232905.
- [207]. **A. Z. Simões, A. H. M. González, M. A. Zaghete, M. Cilense, J. A. Varela et B. D. Stojanovic**, Influence of viscosity and ionic concentration on morphology of PLZT thin films, *Applied Surface Science*, 172, **2001**, 68-74.
- [208]. **V. I. Popolitov, A. N. Lobachev et V. F. Peskin**, Anti-ferroelectrics, ferroelectrics and pyroelectrics of a stibiotantalite structure, *Ferroelectrics*, 40, **1982**, 9-16.
- [209]. **J. C. Booth, N. D. Orloff, J. Cagnon, J. Lu et S. Stemmer**, Temperature-dependent dielectric relaxation in bismuth zinc niobate thin films, *Applied Physics Letters*, 97, **2010**, 022902.
- [210]. **Q. Wang, H. Wang et X. Yao**, Structure, dielectric and optical properties of  $\text{Bi}_{1.5+x}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_{7+1.5x}$  pyrochlores, *Ceramics International*, 35, **2009**, 143-146.
- [211]. **L. Curecheriu, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, Z. Zhao et L. Mitoseriu**, Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics, *Applied Physics Letters*, 97, **2010**, 242909-242903.
- [212]. **E. S. Kooij, H. Wormeester, A. C. Galca et B. Poelsema**, Optical Anisotropy and Porosity of Anodic Aluminum Oxide Characterized by Spectroscopic Ellipsometry, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, **2003**, B52-B54.
- [213]. **Y. Kintaka, S. Kuretake, T. Hayashi, N. Tanaka, A. Ando et H. Takagi**, Crystal Structures and Optical Properties of Transparent Ceramics Based on  $\text{LaAlO}_3\text{-Sr}(\text{Al,Ta})\text{O}_3$  Solid Solution, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, **2011**, 1551-2916.
- [214]. **S. Polosan, A. C. Galca et M. Secu**, Band-gap correlations in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  amorphous and glass-ceramic materials, *Solid State Sciences*, 13, **2011**, 49-53.
- [215]. **O. Ait Sidi Ahmed, A. Tairi, A. Chagraoui, S. Khairoun, J. C. Champarnaud-Mesjard et B. Frit**, Nouveaux matériaux  $(\text{ABi}_2)\text{B}_5\text{O}_{16}$  ( $\text{A} = \text{Na, Ag, K, Rb, Tl}$  et  $\text{B} = \text{Nb, Ta}$ ) de type pyrochlore déficitaire, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25, **2000**, 201-209.
- [216]. **K.-T. Kim et C.-I. Kim**, Structure and dielectric properties of Bi-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  thin films fabricated by sol-gel method, *Microelectronic Engineering*, 66, **2003**, 835-841.
- [217]. **S. J. Wang, S. Miao, I. M. Reaney, M. O. Lai et L. Lu**, Leakage behavior and conduction mechanisms of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})\text{O}_3/\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  heterostructures, *Journal of Applied Physics*, 107, **2010**, 104104.
- [218]. **B. H. Moeckly et Y. Zhang**, Strontium titanate thin films for tunable  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  microwave filters, *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 11, **2001**, 450-453.
- [219]. **K. F. Astafiev, V. O. Sherman, A. K. Tagantsev et N. Setter**, Can the addition of a dielectric improve the figure of merit of a tunable material?, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, **2003**, 2381-2386.
- [220]. **W. Fu, L. Cao, S. Wang, Z. Sun, B. Cheng, Q. Wang et H. Wang**, Dielectric properties of  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7/\text{Mn-doped Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  heterolayered films grown by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters*, 89, **2006**, 132908-132903.





## ANNEXES



## **ANNEXE I : Compléments sur l'ellipsométrie spectroscopique**

Le montage utilisé pour la mesure de la polarisation de la lumière utilise un modulateur de phase. Ce modulateur est un barreau de silice piézoélectrique, dont la biréfringence est modulée par application d'une tension électrique dépendante du temps. L'intensité  $I(t)$  résultante de cette modulation, est ensuite transformée en signal électrique par un photomultiplicateur et peut être exprimée par :

$$I(t) = I_0 + I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t)$$

Les deux composantes  $I_S$  et  $I_C$  sont mesurées de manière indépendante grâce au modulateur photoélastique [A-1].  $I_S$  et  $I_C$  peuvent s'exprimer en fonction des angles ellipsométriques, de l'angle du polariseur (P), du modulateur (M) et de l'analyseur (A) [A-2] :

$$I_S = B \times \sin(2.(P - M)).\sin(2A).\sin(2.\Psi).\sin(\Delta)$$

$$I_C = B \times \sin(2.(P - M)).[\sin(2M).(Cos(2\Psi) - \cos(2A)) + \cos(2M).(\sin(2.\Psi).\cos(\Delta).\sin(2A))]$$

Différentes configurations peuvent être utilisées pour les mesures et simplifient la formulation des intensités mesurées à :

Configuration II : (P-M) =  $\pm 45^\circ$ , M =  $0^\circ$  (ou  $90^\circ$ ) et A =  $\pm 45^\circ$  :

$$I_S = \pm \sin(2\Psi).\sin \Delta \quad \text{et} \quad I_C = \pm \sin(2\Psi).\cos \Delta$$

Configuration III : (P-M) =  $\pm 45^\circ$ , M =  $\pm 45^\circ$  et A =  $\pm 45^\circ$  :

$$I_S = \pm \sin(2\Psi).\sin \Delta \quad \text{et} \quad I_C = \pm \cos(2\Psi)$$

On remarque que les configurations II et III ne sont pas tout à fait équivalentes. En effet, dans le cas de la configuration II, on obtient  $\sin 2\Psi$ ,  $\cos \Delta$  et  $\sin \Delta$ . Par conséquent, il existe une indétermination entre  $\Psi$  et  $180^\circ - \Psi$ . Dans la configuration III, on détermine  $\cos 2\Psi$ ,  $\sin 2\Psi$  et  $\sin \Delta$ . Cette fois, l'indétermination porte sur  $\Delta$  et  $180^\circ - \Delta$ . Il est possible de lever l'indétermination en effectuant les mesures avec les deux configurations. Avec ces deux jeux

de données, le logiciel recombine, ainsi, les deux séries de données, pour retrouver les vraies valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$ .

## **Références**

- [A-1] **F. Bernoux**, *Ellipsométrie - Théorie*, **2003**.
- [A-2] **O. Acher, E. Bigan et B. Drevillon**, Improvements of phase-modulated ellipsometry, *Review of Scientific Instruments*, 60, **1989**, 65-77.

## ANNEXE II : Mesures diélectriques à hautes fréquences sur dispositifs coplanaires

Ces travaux qui ont bénéficié du soutien financier PRIR DISCOTEC, ont été menée en collaboration avec deux laboratoires d'électronique : l'IETR (Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes) et le Lab-STICC (Laboratoire en sciences et techniques de l'information, de la communication et de la connaissance).

La conception et l'interprétation des mesures diélectriques en hyperfréquences sont effectuées par Y. Corredores de l'IETR (antenne de Saint Briec). En technologie coplanaire, trois lignes de transmission de différentes longueurs (3, 5 et 8 mm) plus un résonateur à stub, assimilé à un filtre réjecteur de bande, composent l'ensemble du dispositif (figure 1-a). Des ponts à air sont ajoutés au dispositif pour éviter des modes de propagation supérieur propres à la technologie coplanaire.

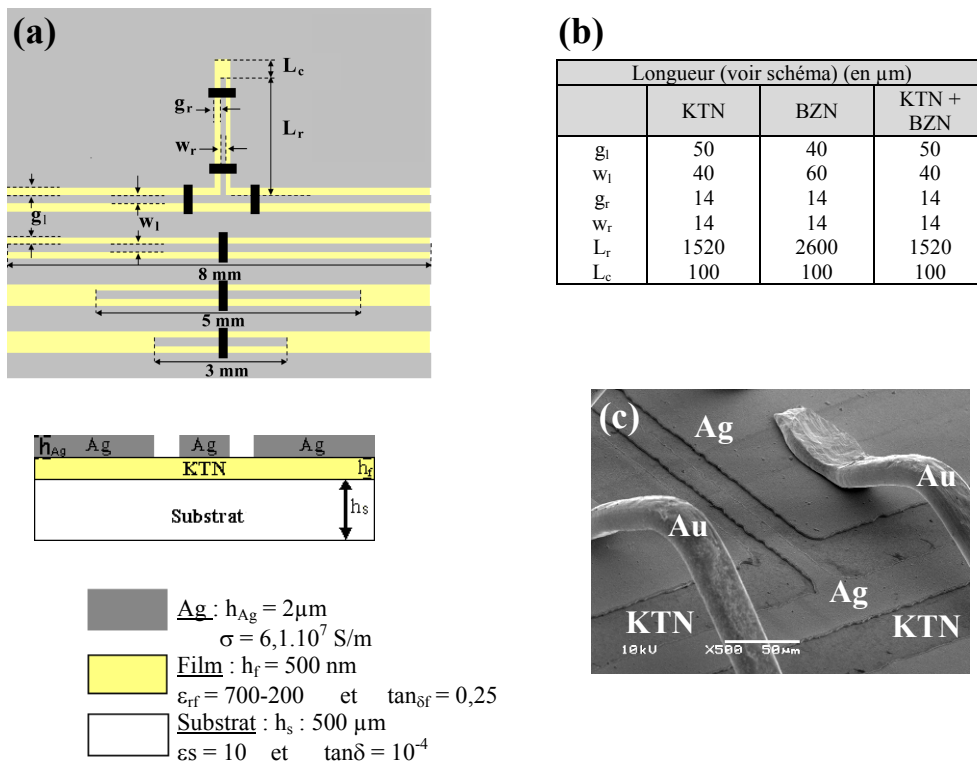


Figure 1 : (a) Géométries et dimensions des lignes de transmission et du stub en vue de dessus et transverse ; (b) Dimensions du résonateur à stub en fonction du matériau (ou composite) étudié ; (c) Cliché MEB des ponts métalliques situés au niveau du résonateur à stub.

Les dimensions du dispositif ont été conçues au préalable à l'aide du logiciel commercial de simulation électromagnétique HFSS<sup>TM</sup>. Le stub possède une fréquence de résonance propre à la géométrie, aux dimensions et aux caractéristiques du film ; cette fréquence de résonance  $F_r$  est définie par :

$$F_r = \frac{c}{4.L_r \sqrt{\epsilon_{eff}}}$$

Avec  $c$ , la célérité de la lumière dans le vide,  $L_r$ , la longueur du stub et  $\epsilon_{eff}$  la permittivité effective de l'hétérostructure. La dimension du stub a été définie dans le but d'obtenir une fréquence de résonance dans la bande X ( $F_r \approx 10$  GHz) et donc adaptée à chaque matériau. Les dimensions utilisées pour les dispositifs de mesures sont répertoriées dans le tableau de la figure 1 pour les couches de KTN, de BZN et les hétérostructures multicouches associant les deux matériaux. En fonction de la permittivité du matériau, la dimension des lignes de transmission (gap et largeur) et du stub (gap et largeur de ligne de l'alimentation) sont ajustées pour avoir une impédance de  $50 \Omega$  (à 0kV/cm).

### Dépôt d'électrode

Les électrodes sont déposées par pulvérisation cathodique RF, à température ambiante ; la géométrie des électrodes est obtenue après un procédé de photolithographie et de gravure humide. Les électrodes d'argent ( $ep \approx 2 \mu m$ ) déposées sur une fine couche de 5 nm de titane, indispensable pour leur accroche, ont une épaisseur trois fois supérieure à la valeur de profondeur de peau à 10 GHz ( $\delta \approx 0,64 \mu m$ ). Des ponts métalliques ont été placés afin d'éviter les modes parasites inhérents à la technologie coplanaire (figure 1 c).

### Mesures Diélectriques et traitements des données

Les mesures diélectriques en hyperfréquences sont effectuées au Lab-STICC sur un banc de mesure sous pointes, couplé à un analyseur de réseau vectoriel. La tension DC maximale applicable avec une alimentation externe est de 120 V, conduisant à des valeurs de champ électrique d'environ 80 kV/cm, par exemple, pour un gap de 15  $\mu m$ . Les mesures sont effectuées à différentes tensions pour des fréquences allant de 1 à 40 GHz

Les mesures sont, dans un premier temps, réalisées sur les lignes de transmission pour lesquelles les paramètres de répartition S sont mesurés en fonction de la fréquence et du champ électrique appliqué. La constante de propagation complexe  $\gamma = \alpha + j\beta$  de l'onde électromagnétique dans les lignes de transmission est déduite de l'expression :

$$e^{-\gamma L} = \frac{2S_{21}}{1 - S_{11}^2 + S_{21}^2 \pm \sqrt{(1 + S_{11}^2 - S_{21}^2)^2 - 4S_{11}^2}}$$

Avec L la longueur,  $S_{11}$  la réflexion et  $S_{21}$  la transmission de la ligne de transmission. La valeur de la permittivité effective complexe est ensuite calculée à partir de la valeur de la constante de propagation complexe  $\gamma$  et de la fréquence (F) en utilisant la formule suivante :

$$\varepsilon_{eff}^* = -\left(\frac{\gamma c}{2\pi F}\right)^2$$

La permittivité relative ( $\varepsilon_{rf}$ ) et des valeurs de  $\tan\delta_{rf}$  du film sont extraites par transformation conforme [A-3] discriminant chaque composante de la permittivité effective : la composante de l'air, du film et du substrat :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{eff} &= 1 + q_1(\varepsilon_s - 1) + q_2(\varepsilon_{rf} - \varepsilon_s) \\ \tan\delta_{eff} &= k_1 \cdot \tan\delta_s + k_2 \cdot \tan\delta_f\end{aligned}$$

où  $\varepsilon_{eff}$ ,  $\varepsilon_s$  représentent la permittivité effective du dispositif et celle du substrat, respectivement,  $\tan\delta_s$ , sont les pertes diélectriques du substrat et  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  sont les facteurs de formes rattachés aux épaisseurs du substrat et du film. Les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques mesurées sur les lignes peuvent être vérifiées en les entrant comme valeur initiale dans la simulation de mesure du stub (logiciel HFSS<sup>TM</sup>) et comparées aux résultats expérimentaux.

Les mesures effectuées sur stub sont différentes de celles obtenues sur les lignes de transmission, car celle-ci est une structure résonante. Sur ce type de structure, il n'existe pas de méthodes analytiques pour remonter jusqu'aux propriétés du film. L'agilité est définie comme la variation relative de la fréquence de résonance sous l'application d'un champ électrique :



$$T(\%) = \left( \frac{F_r(E = 0kV/cm) - F_r(E \max)}{F_r(E = 0kV/cm)} \right) \times 100$$

Les pertes globales (PG) du stub sont déduites d'un bilan de puissance entre les signaux transmis et réfléchis ; Elles sont calculées à partir de l'évolution des coefficients de transmission  $S_{21}$  et de réflexion  $S_{11}$ :

$$PG = 1 - |S_{21}|^2 - |S_{11}|^2$$

Les pertes globales sont comprises entre 0 et 1 : très peu de pertes lorsqu'elles sont proches de 0 et maximum pour une valeur de 1.

Afin de pouvoir comparer les dispositifs entre eux et avec la littérature, un facteur de mérite (FoM) peut être défini à la fréquence de résonance. Il permet de mieux visualiser le compromis agilité/pertes :

$$FoM = \frac{Agilité(T_{\max} \%)}{PG(@F_r)}$$

## **Références**

- [A-3]. **E. Carlsson et S. Gevorgian**, Conformal mapping of the field and charge distributions in multilayered substrate CPW's, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 47, **1999**, 1544-1552.

## **ANNEXE III : Mesures diélectriques en hyperfréquences par méthode en cavité résonnante, en guide rectangulaire, à l'aide d'une ligne de transmission**



12<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux  
Chambéry – 28-30 mars 2012

### **INTER-COMPARAISON DE CARACTERISATIONS ELECTROMAGNETIQUES DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES**

P. Queffelec<sup>1</sup>, V. Laur<sup>1</sup>, F. Rasoanavaly<sup>1</sup>, J-M. Le Floch<sup>2</sup>, D. Passerieux<sup>3</sup>, D. Cros<sup>3</sup>, V. Madrangeas<sup>3</sup>,  
A. Le Febvrier<sup>4</sup>, S. Députier<sup>4</sup>, M. Guilloux-Viry<sup>4</sup>, G. Houzet<sup>5</sup>, T. Lacrevez<sup>5</sup>, C. Bermond<sup>5</sup>, B. Fléchet<sup>5</sup>

<sup>1</sup>UBO – CNRS, UMR 3192, Lab-STICC, ISSTB, 6 av. Le Gorgeu, CS 93837, 29238 Brest Cedex

<sup>2</sup>School of Physics, The University of Western Australia, 35 Stirling Hwy, 6009 Crawley, Australia

<sup>3</sup>XLIM, UMR CNRS 6172, Université de Limoges, 123 av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

<sup>4</sup>ISCR, UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France

<sup>5</sup>IMEP-LAHC, UMR CNRS 5130, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac, France

## **1. INTRODUCTION**

La caractérisation électromagnétique (EM) des matériaux est une étape indispensable avant leur utilisation pratique pour de nombreuses applications du domaine des hyperfréquences. Cette étape permet de prendre en compte de manière réaliste les propriétés électromagnétiques des matériaux lors des phases de conception des composants, des dispositifs et des systèmes les intégrant. Elle permet également de contrôler la qualité des processus de fabrication, ou encore de valider les modèles d'interaction entre les ondes EM et la matière par confrontation avec l'expérience.

La mesure de la permittivité et de la perméabilité hyperfréquences des matériaux diélectriques et des matériaux magnétiques massifs isotropes est actuellement bien maîtrisée, grâce à une grande diversité de techniques basées sur l'utilisation conjointe des analyseurs de réseaux de dernière génération et des structures résonantes (cavités fermées, semi-ouvertes, *etc.*) ou de propagation (ligne coaxiale, triplaque, guide d'ondes, *etc.*). Par contre, certains conditionnements de la matière, par exemple sous la forme de couches minces, ou l'étude de l'influence de certaines contraintes extérieures, par exemple mécaniques, électriques (tensions de commande) ou thermiques, posent des problèmes de caractérisation EM non encore résolus.

Les couches minces ferroélectriques font partie de cette dernière catégorie. Leur épaisseur submicronique pose le problème de la sensibilité de la méthode de mesure employée. L'étude des variations de leurs propriétés diélectriques sous l'action d'un champ électrique statique requiert la mise en œuvre de techniques particulières autorisant l'implémentation d'électrodes de commande. Enfin, les influences respectives du type de substrat (mono ou polycristallin), de la méthode de dépôt et des métallisations, dues à une éventuelle inter-diffusion, doivent être examinées.

Dans ce contexte, les laboratoires français XLIM, IMEP-LAHC et Lab-STICC, spécialisés dans la caractérisation EM des matériaux, ont décidé de mener une campagne d'inter-comparaison de mesure de la permittivité complexe de couches minces ferroélectriques. La stratégie adoptée a consisté à mesurer, à partir de techniques de caractérisation différentes, la permittivité complexe d'une même composition de couches ferroélectriques (KTN) déposée sur deux substrats différents par le laboratoire ISCR. Même si les méthodes de mesure retenues, de par leur spécificité techniques propres, ne fonctionnent pas forcément aux mêmes fréquences, toutes les données expérimentales récoltées sont situées dans le domaine des hyperfréquences et sont centrées plus particulièrement sur celui des ondes centimétriques (3-30 GHz). Chaque laboratoire impliqué dans la mesure des couches minces a effectué ses propres caractérisations sans connaître les résultats obtenus par les autres partenaires. Les différences éventuelles de température et d'hygrométrie rencontrées dans les différents laboratoires lors des mesures n'ont pas été prises en considération dans cette campagne d'inter-comparaison.

## 2. CONSIDERATIONS SUR LA CARACTERISATION « EM » DES COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES

La permittivité  $\varepsilon$  est une grandeur physique qui décrit la capacité d'un milieu à se polariser (apparition de moments dipolaires) sous l'action d'un champ électrique. En régime dynamique (champ électrique variable), pour tenir compte des effets dissipatifs dans le milieu,  $\varepsilon$  est représentée par une grandeur complexe ( $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ ) qui dépend de la fréquence du champ (dispersion), de l'homogénéité du milieu, de son caractère éventuellement anisotrope, de paramètres extérieurs tels que la température et les contraintes mécaniques [1]. Dans le cas des milieux ferroélectriques, la permittivité varie si l'état de polarisation du matériau est modifié par application d'un champ électrique statique. Cette dernière propriété est mise à profit pour assurer l'agilité en fréquence de certaines fonctions micro-ondes (filtres, déphaseurs, etc.) [1], afin de se substituer aux solutions technologiques plus conventionnelles d'accordabilité par éléments actifs (diodes PIN, varactors) et, plus récemment, par utilisation de micro-systèmes électromécaniques (MEMS).

Caractériser électromagnétiquement un film mince ferroélectrique se résume ainsi à déterminer, à une fréquence ou dans une gamme étendue de fréquences, sa permittivité relative par rapport au vide  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$  ainsi que sa tangente de pertes  $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ . Pour mesurer ces grandeurs physiques en hyperfréquences, deux modes opératoires se distinguent. Les méthodes « mono-fréquence », aussi appelées méthodes résonantes, exploitent les modes de résonance de cavités fermées ou semi-ouvertes [1]. L'insertion de l'échantillon dans la cavité engendre une variation de sa fréquence de résonance et de son facteur de qualité. La mesure de ces variations permet de remonter avec une très grande précision, mais pour une seule valeur de fréquence, aux grandeurs  $\varepsilon_r$  et  $\tan\delta$ . Même si les méthodes « mono-fréquence » donnent des résultats très précis, des méthodes « large-bande » sont également recommandées en hyperfréquences car elles permettent d'étudier la dispersion des propriétés EM des matériaux ferroélectriques élaborés. Pour déterminer les propriétés diélectriques des matériaux sur de larges gammes de fréquences, des techniques de mesure en réflexion/transmission, basées sur l'utilisation de guide rectangulaire ou de lignes de transmission, par exemple de type coaxial, ont été mises au point à la fin du siècle dernier [1]. Ces techniques ont été appliquées avec succès à la caractérisation EM des matériaux diélectriques ou magnétiques, homogènes, isotropes, se présentant sous une forme massive (échantillons épais). Des campagnes d'inter-comparaison de mesure, réalisées à partir des deux grands modes opératoires monofréquence [1] et large bande [1] ont permis, par l'analyse des différentes sources d'erreur affectant les mesures, de définir les protocoles expérimentaux les plus favorables, ainsi que les programmes de dépouillement des données expérimentales les plus robustes à mettre en œuvre pour garantir une certaine précision de la caractérisation EM des matériaux massifs. Dans ce domaine, la technique en réflexion/transmission basée sur l'utilisation d'une ligne coaxiale constitue un standard [1].

Malheureusement, cette méthode usuelle, qui consiste à insérer l'échantillon à caractériser (tore de quelques millimètres d'épaisseur) dans la ligne, n'est pas adaptée à la caractérisation des films minces. Pour contourner cette inadéquation, tout en conservant l'avantage de la large bande passante des lignes de transmission, des solutions alternatives en technologies planaires (microruban ou coplanaire) sont apparues dans les années quatre-vingt dix [1]. La philosophie de cette approche est de s'orienter vers des cellules de mesure qui garantissent une forte interaction de l'onde avec la couche mince à caractériser, grâce à une orientation et une concentration favorable du champ électromagnétique par rapport à la géométrie planaire du matériau.

Pour les films ferroélectriques, la démarche consiste à incorporer la couche mince et son substrat directement dans la ligne de transmission [1]. Les métallisations (ruban et plan de masse) sont déposées sur la couche mince, elle-même solidaire de son substrat. La mesure de la constante de propagation de la ligne permet alors de remonter à la permittivité relative complexe du matériau à caractériser [1]. La structure coplanaire paraît la mieux adaptée aux couches minces ferroélectriques parce qu'elle garantit le caractère tangentiel de l'orientation du champ électrique haute fréquence vis-à-vis du plan de la couche, condition nécessaire à l'obtention d'une bonne sensibilité de la méthode. Cet avantage permet aussi l'intégration aisée d'une commande électrique statique pour étudier les variations de la permittivité du matériau en fonction de son état de polarisation. Un autre avantage de cette solution est lié au caractère *in situ* de la mesure réalisée, car la permittivité de la couche est déterminée dans une configuration proche de celle rencontrée en pratique à l'intérieur d'un dispositif hyperfréquence réalisé en technologie coplanaire. Cet aspect est particulièrement important dans le cas d'un milieu anisotrope pour lequel les valeurs de permittivité diffèrent dans le plan et perpendiculairement au plan de la couche.

Cependant, les méthodes « large bande » proposées en ligne coplanaire sont destructives, et le paramètre que l'on évalue en réalité correspond à la permittivité effective de la ligne et non à celle de la couche mince qui ne constitue qu'une partie (de faible volume) de la structure globale. Pour parvenir à déterminer la permittivité relative complexe de la couche mince, il est nécessaire de mettre en place une dernière étape consistant à inverser l'analyse électromagnétique de la structure de propagation. Mais la mesure étant globale, il est impossible d'effectuer une mesure différentielle qui permettrait d'éliminer les imperfections dues à la cellule. La précision des résultats d'extraction de la permittivité de la couche testée est alors conditionnée par les incertitudes sur l'estimation, lors du dépouillement des mesures, de certains paramètres géométriques (épaisseur de la couche mince, celle des métallisations) et électromagnétiques (permittivité du substrat de la couche, conductivité électrique des métallisations) [1]. Ces paramètres peuvent souvent être déterminés avec précision à l'aide de mesures complémentaires (par exemple par la caractérisation préalable du substrat seul) ou au prix d'une étape totalement destructive des échantillons (clivage et coupe MEB). Néanmoins si ces paramètres ne peuvent être obtenus avec précision, les erreurs commises sur leurs valeurs peuvent finalement avoir, dans certains cas, une influence plus grande sur les paramètres mesurés (paramètres S) que celle engendrée par la couche mince ferroélectrique, dont l'épaisseur est très faible (typiquement quelques centaines de nanomètres).

L'objectif de cette campagne d'inter-comparaison est d'identifier les potentialités respectives de différentes méthodes de caractérisation EM pour la mesure précise des propriétés diélectriques des couches minces ferroélectriques. A l'issue de cette série de mesures réalisées sur une même composition de couches minces ferroélectriques, l'analyse des résultats obtenus doit permettre, d'une part, de définir pour chaque méthode un protocole expérimental ainsi qu'une procédure de dépouillement des données permettant d'améliorer la précision des résultats obtenus, et *in fine*, de définir un standard de caractérisation EM des films minces s'appuyant sur une méthode ou, à défaut, une combinaison de méthodes complémentaires en termes de précision et de largeur de bande.

### 3. LES COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES KTN : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Des couches minces de composition  $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  (KTN), d'épaisseur voisine de 400 nm, ont été déposées sur des substrats de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{MgO}$  [1]. Cette composition de KTN a été choisie dans l'objectif d'obtenir un matériau dont la température de Curie est proche de la température ambiante (269 K sur massif d'après la littérature), donc présentant un fort potentiel d'agilité tout en évitant les effets d'hystérèse. Les dépôts ont été réalisés par ablation laser (laser KrF,  $\lambda = 248$  nm), à une température de 700°C, sous une pression d'oxygène de 0.3 mbar. L'analyse des films par diffraction des rayons X (DRX) montre que les couches sont épitaxiées, orientées purement (100) sur  $\text{LaAlO}_3$ , et très majoritairement (100) sur (100) $\text{MgO}$  avec la présence de l'orientation secondaire (110). La qualité cristalline est supérieure sur  $\text{LaAlO}_3$  (largeur à mi-hauteur du balayage en  $\omega$  de 1.8° contre 7° environ sur  $\text{MgO}$ ). L'ordre dans le plan mis en évidence par DRX est en accord avec l'observation de la microstructure observée par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 1), qui reflète également la différence entre les deux échantillons.

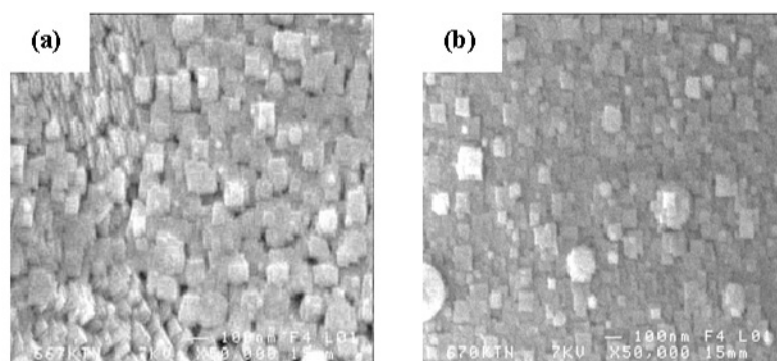


Figure 1 : Observations par MEB de la surface des couches minces de KTN déposées sur (a)  $\text{MgO}$  et (b)  $\text{LaAlO}_3$

## 4. DESCRIPTION ET PRINCIPE DES METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

### 4.1. Caractérisation en guide rectangulaire

Une méthode basée sur la mesure des paramètres de répartition (paramètres S) d'un guide d'onde rectangulaire contenant la couche mince ferroélectrique déposée sur son substrat a été utilisée au Lab-STICC [1]. Comme l'illustre la figure 1, l'échantillon bi-couche à caractériser, de forme carrée, est déposé sur l'une de ses tranches dans le plan médian du guide de type bande X (8-12 GHz). Un étalonnage de type TRL est effectué pour corriger les erreurs systématiques et positionner les plans de référence de la mesure des phases au plus près de l'échantillon.

Une analyse dynamique de la cellule, reposant sur la résolution des équations de Maxwell, permet de résoudre le problème direct et de remonter aux paramètres S théoriques du guide chargé par l'échantillon à caractériser. Cette approche permet de prendre en compte, non seulement le mode dominant propagé ( $TE_{10}$ ), mais aussi les modes d'ordre supérieur. La section transversale du guide est séparée en 4 zones (air / diélectrique / couche mince / air). Les relations de dispersion pour chacun des modes sont établies. Une analyse, dite de raccordement modal, est alors utilisée pour tenir compte des conditions de continuité entre les parties vides du guide et les parties chargées dans la direction de propagation de l'onde électromagnétique. L'extraction de la permittivité complexe de la couche mince

ferroélectrique est finalement extraite en minimisant une fonction représentant l'erreur quadratique entre les paramètres S mesurés et ceux théoriques issus du problème direct.

La figure 2.a. présente les spectres de permittivité obtenus pour une couche mince de KTN déposée sur un substrat de MgO à l'aide de cette méthode dans la bande 8-12 GHz. Cette couche présente des propriétés relativement constantes dans la bande de mesure avec des valeurs moyennes de 343 pour la partie réelle de la permittivité et de 32,6 pour la partie imaginaire.

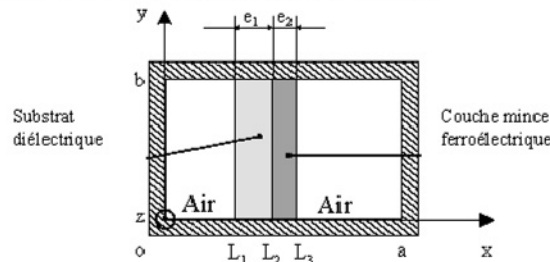


Figure 1 : Section transversale du guide rectangulaire partiellement rempli par la couche mince déposée sur son substrat.

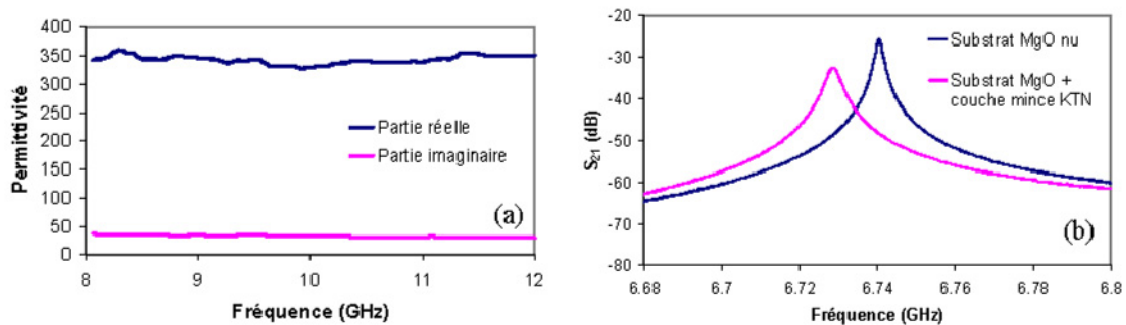


Figure 2 : (a) Caractérisation en guide rectangulaire : Spectres de permittivité d'une couche mince de KTN déposée sur substrat MgO et (b) Caractérisation en cavité : Modules du paramètre de transmission d'une cavité chargée par un substrat de MgO nu et par un bi-couche KTN/MgO.

### 4.2. Caractérisation en cavité (faibles perturbations)

La seconde méthode utilisée au Lab-STICC permet de déduire la permittivité complexe de la couche ferroélectrique à partir des variations de la fréquence de résonance et du facteur de qualité d'une cavité rectangulaire engendrée par l'insertion de l'échantillon. La cavité résonante est constituée d'un tronçon de guide bande X de longueur 5 cm excitée à l'aide d'iris circulaires. Une fente située au centre de la cavité permet d'insérer le matériau à caractériser sans devoir démonter la cellule de mesure.



La caractérisation de la couche mince ferroélectrique est réalisée en deux étapes. Premièrement, un substrat nu de MgO est inséré dans la cavité. La fréquence de résonance et le facteur de qualité à vide de la cavité sont déterminés et serviront de référence. Un substrat de dimension identique, sur lequel a été déposée la couche mince à caractériser, est ensuite inséré dans la cavité. La fréquence de résonance et le facteur de qualité sont alors modifiés. Les variations de ces paramètres étant faibles, la permittivité complexe de la couche mince peut être calculée analytiquement à partir d'une analyse dite des faibles perturbations.

Dans notre cas, la cavité chargée par le substrat de MgO nu présente une fréquence de résonance de 6,7403 GHz et un facteur de qualité de 3768 pour le mode  $TE_{101}$ . Lorsqu'un substrat de MgO sur lequel est déposée la couche mince de KTN est inséré dans la cavité, la fréquence de résonance est abaissée à 6,7287 GHz et le facteur de qualité décroît pour atteindre une valeur de 1839 (Fig. 2.b). L'application des équations des faibles perturbations permet alors de déterminer les propriétés de la couche mince :  $\epsilon_r = 312$  et  $\tan\delta = 8.10^{-2}$ .

#### 4.3. Caractérisation à l'aide d'un système résonant (Cavité + Résonateurs diélectriques)

XLIM utilise un système résonant à 12 GHz constitué d'une cavité cylindrique à l'intérieur de laquelle deux résonateurs diélectriques identiques (RD) sont placés en regard [25]. Les perturbations de la fréquence de résonance et du facteur de qualité à vide du mode  $TE_{018}$  apportées par l'échantillon à caractériser (substrat, substrat + couche mince) inséré entre les deux résonateurs, permettent de déterminer à l'aide d'un logiciel basé sur la méthode des lignes sa permittivité et sa tangente de pertes.

Comme toutes méthodes résonantes, la précision de la mesure repose sur la bonne connaissance des épaisseurs des différents matériaux. Dans le cas de dépôt de couche mince, il est parfois difficile de connaître avec précision l'épaisseur du dépôt. De nouvelles études sont en cours pour essayer de lever cette incertitude. Les limites de la méthode reposent également sur les caractéristiques électriques de la couche. Il est en effet nécessaire que le produit épaisseur-permittivité soit significatif afin d'enregistrer des modifications notables entre les étapes de calibration (substrat nu) et de mesure (substrat+dépôt) sur la fréquence de résonance et le facteur de qualité. Pour l'extraction des résultats il est indispensable d'utiliser une méthode électromagnétique rigoureuse. Nous avons choisi d'utiliser dans notre cas la méthode des lignes qui a l'avantage d'être une méthode 2,5 D et qui permet donc de tenir compte de couches diélectriques de très faibles épaisseurs sans rencontrer les problèmes de maillage généralement associés aux méthodes 3D. Compte tenu de la relative complexité de la structure, l'extraction des résultats ne peut être directe et la détermination des résultats s'effectue par approche successives dont la convergence est assurée par une méthode de type « Newton-Raphson ».

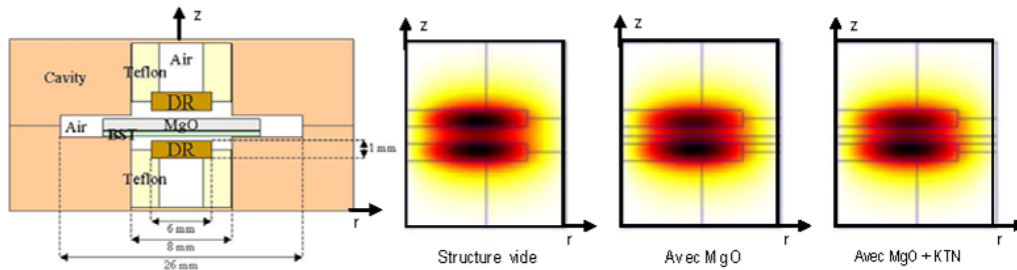


Figure 3 : Dispositif de mesure et champ électrique dans la structure pour les 3 étapes de mesure

#### 4.4. Caractérisation à l'aide d'une ligne de transmission

Une méthode de caractérisation large bande (40 MHz – 67 GHz) reposant sur la mesure de paramètres linéiques de capacité  $C$  et de conductance  $G$  de lignes de transmission coplanaires CPW a été utilisée à l'IMEP-LAHC. La couche de KTN sous test est d'abord déposée sur un substrat de MgO puis les métallisations sont réalisées et gravées. Leurs dimensions sont choisies selon un compromis : maximiser l'interaction entre le champ électrique propagé et la couche de KTN mais aussi minimiser les pertes par conduction sur la ligne CPW. Les paramètres  $S_{ij}$  de la ligne CPW sont mesurés à l'aide d'un VNA (Agilent PNA-X N5247A) calibré suivant une procédure LRRM puis traités pour obtenir les valeurs

de  $C$  et  $G$ . L'extraction de la permittivité est alors menée à l'aide d'un processus itératif d'optimisation [27], reposant sur des algorithmes de type Powell – Simplex, appliqué sur la valeur de la permittivité complexe du KTN. Ses parties réelle et imaginaire sont simultanément ajustées jusqu'à la convergence entre les valeurs de  $C$  et  $G$  mesurées et modélisées par le solveur électromagnétique HF2D. Pour cela une fonction d'erreur spécifique, sensible à la valeur de permittivité et définie dans un espace à deux dimensions, est minimisée [27]. Ce processus d'extraction est utilisé à chaque point de fréquence et il présente l'avantage d'être très large bande. Il a ainsi permis la mise en évidence d'une relaxation distribuée sur la plage fréquentielle de mesure du KTN, décrites par un modèle de Cole-Davidson. La figure 4 met en évidence le bon accord entre mesure et modélisation. Une décroissance de la valeur de la partie réelle de la permittivité ainsi qu'une augmentation de sa partie imaginaire beaucoup plus prononcées à haute fréquence confirme le choix du modèle.

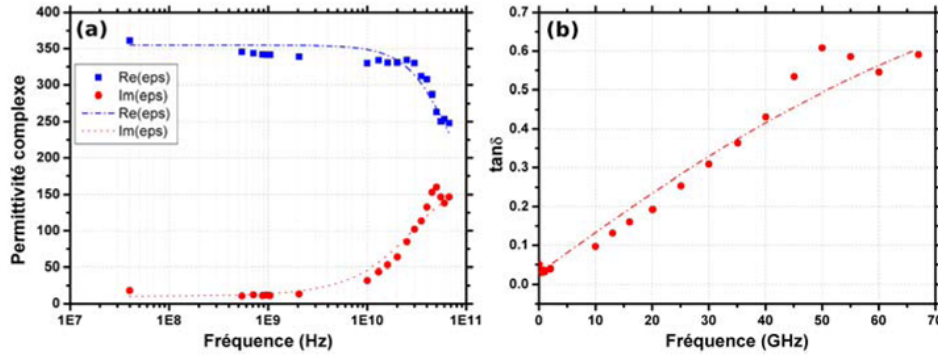


Figure 4 : (a) Mesure (symboles) et modélisation (traits) des variations fréquentielles des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe du KTN et (b) de sa tangente de pertes.

## 5. COMPARAISON DES RESULTATS

Le choix des méthodes de caractérisation pour cette campagne d'inter-comparaison a été dicté par leur complémentarité. Nous avons souhaité, tout d'abord, comparer les potentialités respectives des deux modes opératoires usuels, basés, d'une part, sur les techniques résonantes (cavités) et, d'autre part, les méthodes en réflexion/transmission (structures de propagation). Dans la catégorie des techniques large bande, l'intérêt de notre étude s'est ensuite porté sur la confrontation entre une approche différentielle (correction des paramètres  $S$  par prise en compte de la mesure de la cellule à vide) et une mesure globale en ligne coplanaire, à l'intérieur de laquelle la couche est intégrée.

La première approche large bande peut être considérée comme non-invasive, en raison de l'absence de métallisation sur le film ferroélectrique, à l'inverse de la seconde pour laquelle les métallisations de la ligne coplanaire sont directement déposées sur la couche mince. Comme discuté dans le paragraphe 2, ce procédé ne permet pas de soustraire, des paramètres  $S$  mesurés, les caractéristiques électromagnétiques de la cellule en l'absence de l'échantillon à caractériser (cellule à vide). Dans ces conditions, il n'y a pas d'autre alternative dans le processus de dépouillement des mesures (paramètres  $S$ ) que de prédire de manière précise l'ensemble des phénomènes physiques inhérents à la cellule de mesure : effet de peau dans les métallisations, rayonnement, dispersion des propriétés EM du substrat de la couche mince, *etc.* La difficulté dans cette approche réside dans le choix du modèle théorique retenu pour l'analyse électromagnétique de la ligne coplanaire. Il doit décrire précisément l'effet de peau dans les métallisations, sans être limité par le contraste important entre les épaisseurs respectives des différentes couches présentes dans la structure : quelques centaines de nanomètres pour la couche mince et quelques centaines de micromètres pour son substrat. Pour contourner cette difficulté d'ordre théorique, IMEP-LAHC a choisi d'exploiter les paramètres linéiques de la ligne coplanaire qui ne dépendent pas, en toute rigueur, des pertes métalliques : capacité  $C$  et conductance  $G$ . La modélisation de ces deux grandeurs est réalisée à l'aide d'un solveur électromagnétique garantissant l'obtention d'une très bonne précision des calculs.

Pour le Lab-STICC et la méthode en guide rectangulaire, le choix d'une analyse électromagnétique dynamique s'est également imposé pour garantir une très bonne précision des paramètres  $S$  calculés. Outre le mode dominant de type  $TE_{10}$ , six modes d'ordre supérieur sont pris en compte dans l'analyse pour assurer la convergence des calculs. La description très précise de l'effet de peau dans les parois du guide n'est pas nécessaire, en raison du caractère différentiel de la mesure réalisée

(étalonnage par rapport aux paramètres S de la cellule à vide). Par contre, l'apparition de lames d'air entre l'échantillon bicouche et les parois du guide peut conduire à une sous-évaluation de la permittivité réelle. Une attention toute particulière doit donc être portée à l'usinage des échantillons pour minimiser les incertitudes dues à cette source d'erreur, qui n'existe pas dans le cas de la méthode en ligne coplanaire.

Les résultats obtenus lors de la campagne de mesure sur l'échantillon KTN sont résumés dans le tableau I. Malgré des modes opératoires antinomiques (résonant *versus* réflexion/transmission) et, dans le cas des techniques large bande, des structures de propagation (guide d'ondes *versus* ligne de transmission) ainsi que des procédures de correction des erreurs systématiques (mesure différentielle *versus* mesure globale) différentes, les propriétés diélectriques extraites de ces couches minces sont concordantes.

<i>Méthode</i>	<i>Invasive (métallisations)– Non invasive</i>	<i>Large-bande – Mono-fréquence</i>	<i>Fréquence de travail (GHz)</i>	$\varepsilon_r$	$\tan\delta$
<i>Guide rectangulaire<sup>(a)</sup></i>	<i>Non invasive</i>	<i>Large-bande</i>	<i>8-12</i>	<i>343</i>	<i><math>9,5.10^{-2}</math></i>
<i>Cavité (Faibles perturbations)<sup>(a)</sup></i>	<i>Non invasive</i>	<i>Mono-fréquence</i>	<i>6,73</i>	<i>312</i>	<i><math>8,0.10^{-2}</math></i>
<i>Système résonant (cavité + RD)<sup>(b)</sup></i>	<i>Non invasive</i>	<i>Mono-fréquence</i>	<i>12</i>	<i>352</i>	<i><math>1,12.10^{-1}</math></i>
<i>Ligne de transmission<sup>(c)</sup></i>	<i>Invasive</i>	<i>Large bande</i>	<i>0,04 - 67</i>	<i>341 (1 GHz) 248 (67 GHz)</i>	<i>0,033 (1 GHz) 0,59 (67 GHz)</i>

*Tableau I : Synthèse des résultats obtenus sur le film mince ferroélectrique de KTN (500nm) déposé sur un substrat de MgO d'épaisseur 500µm – <sup>(a)</sup> Lab-STICC – <sup>(b)</sup> XLIM – <sup>(c)</sup> IMEP-LAHC*

La technique résonante en cavité cylindrique est celle dont les sources d'incertitude sont les moins nombreuses. Elle se base sur une correction de type différentielle des erreurs systématiques, en prenant comme référence le facteur de qualité et la fréquence de résonance de la cavité vide. La modélisation de la cavité est rigoureuse et la présence de lames d'air n'est pas rédhibitoire. En outre, les grandeurs mesurées sont moins sensibles aux erreurs aléatoires (rapport signal sur bruit du VNA) que celles issues des techniques large bande. En contre partie, la permittivité n'est déterminée qu'à une fréquence donnée, ce qui exclu l'étude de la dispersion des propriétés EM des couches minces ferroélectriques. La principale source d'incertitude est liée à l'imprécision sur l'épaisseur de la couche, principalement liée à son inhomogénéité. Des précautions prises lors du dépôt par ablation laser permettent d'améliorer l'homogénéité de l'épaisseur de la couche. Ainsi, la permittivité mesurée en cavité peut être considérée dans cette campagne comme la valeur de référence, déterminée ici à 12 GHz.

Une méthode résonante en cavité rectangulaire a également été utilisée. Le dépouillement des mesures est basé sur l'approximation des faibles perturbations. Même si les fréquences de résonance des deux cavités ne sont pas identiques, leur proximité relative (12 et 6,73 GHz) permet de relever un écart relatif entre les deux méthodes de 11 % sur la partie réelle de la permittivité et de 28 % sur la tangente de pertes. Abstraction faite de la différence de sensibilité éventuelle entre les deux cavités, cette comparaison illustre les écarts de mesure entre un dépouillement basé sur une analyse EM rigoureuse et un autre utilisant un modèle approché de la cavité.

Les deux méthodes large bande donnent des valeurs de permittivité comparables. Elles sont proches de la valeur obtenue en cavité cylindrique :  $\varepsilon_r = 352$  ;  $\tan\delta = 1,12.10^{-1}$ . Par rapport à cette référence, les écarts relatifs observés à 12 GHz pour la méthode en guide et celle en ligne sont respectivement de 2,5% et de 6,2 % pour  $\varepsilon_r$  et de 15 % et 10 % pour  $\tan\delta$ .

L'analyse des différentes sources d'erreur liées à la méthode large bande en guide rectangulaire a permis de montrer que la principale incertitude sur les valeurs de permittivité complexes mesurées était due à l'imprécision sur la valeur de permittivité de son substrat [25]. Cette erreur est commune à l'ensemble des méthodes large bande utilisées pour cette campagne. Son influence peut toutefois varier selon les cellules de mesure en fonction de l'interaction, plus ou moins importante, entre l'onde EM et le substrat de la couche mince. La ligne coplanaire minimise cette influence, car l'énergie EM est fortement concentrée dans les régions situées entre le ruban et le plan de masse, à l'interface air-couche mince.



## 6. CONCLUSION

Le singularisme des couches minces ferroélectriques, lié à leur épaisseur submicronique associée à de fortes valeurs de permittivité réelle et des pertes modérées, rend leur caractérisation EM particulièrement délicate dans le domaine des hyperfréquences. Cette difficulté est accentuée par l'impossibilité de séparer, lors de la mesure, la couche mince de son substrat. Le contraste fort existant entre leurs épaisseurs respectives rend indispensable la détermination précise des propriétés EM de ce dernier. Fort heureusement, ce contraste géométrique est contrebalancé par une différence de valeurs de permittivité, en faveur cette fois de la couche mince.

La première leçon qui doit être tirée de cette campagne d'inter-comparaison de mesures, réalisée sur un composé KTN, est la nécessité de retenir des modèles électromagnétiques rigoureux pour analyser les cellules de mesure. Les analyses dynamiques (méthode modales, méthode des lignes, par éléments finis, *etc.*), qui permettent de prendre précisément en compte les phénomènes inhérents aux structures dans lesquelles est inséré, ou directement intégré, l'échantillon à caractériser, doivent être systématiquement préférées aux théories approchées (approximation des faibles perturbations, hypothèse quasi-TEM, *etc.*). Cette conclusion est logique étant donnée la contribution EM dans la cellule, souvent minoritaire, de la couche mince par rapport aux autres éléments constitutifs, en particulier les métallisations et le substrat.

L'élément plus surprenant dans les résultats obtenus se situe au niveau des écarts, relativement limités, observés entre la tangente de pertes mesurée en technique large bande et celle issue de la méthode résonante. La plus grande sensibilité au rapport signal sur bruit du mode opératoire large bande, pouvait présager un écart bien plus important que celui observé. Ce bon résultat démontre l'adéquation des deux méthodes large bande à la caractérisation EM des couches minces ferroélectriques. Pour être définie comme un standard de caractérisation EM large bande, la méthode en guide devra associer à son programme de dépouillement des mesures un protocole expérimental permettant, d'une part, d'éliminer les lames d'air ou de corriger leurs effets néfastes et, d'autre part, de prendre comme référence dans l'approche différentielle la mesure réalisée sur le substrat vierge de la couche mince. La méthode en ligne coplanaire est incontournable pour une caractérisation *in situ* très large bande. Elle présente en outre l'avantage de permettre l'étude de la variation de la permittivité des couches ferroélectriques sous l'action d'un champ statique.

## 7. REFERENCES

- [1] A. R. V. Hippel, "Dielectric Materials and Applications". Cambridge, MA: M.I.T. Press, 1954.
- [2] R.R. Romanofsky, F.W. Van Keuls, F.A. Miranda, « A Cryogenic GaAs PHEMT/Ferroelectric Ku-Band Tunable Oscillator », *Journal de Physique IV*, Vol.8, n°3, p.171-194, 1998.
- [3] J. Nath, W.M. Fathelbab, P.G. Lam, D. Ghosh, S. Aygün, K.G. Gard, J.P. Maria, A.I. Kingon, M.B. Steer, "Discrete Barium Strontium Titanate (BST) Thin-Film Interdigital Varactors on Alumina: Design, Fabrication, Characterization and Applications", IEEE International Microwave Symposium Dig., pp. 552-555, San Francisco, June 2006.
- [4] S. Courrèges, Y. Li, Z. Zhao, K. Choi, A.T. Hunt, J. Papapolymerou, "Two-Pole X-Band-Tunable Ferroelectric Filters With Tunable Center Frequency, Fractional Bandwidth, and Return Loss", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. 57, no. 12, pp. 2872-2881, December 2009.
- [5] G. Vélu, K. Blary, L. Burgnies, J.C. Carru, E. Delos, A. Marteau, D. Lippens, "A 310°/3.6-dB K-Band Phaseshifter Using Paraelectric BST Thin Films", *IEEE Micr. Wir. Comp. Letters*, Vol. 16, no. 2, pp. 87-89, February 2006.
- [6] D. Kim, Y. Choi, M. Ahn, M.G. Allen, J.S. Kenney, P. Marry, "2.4 GHz Continuously Variable Ferroelectric Phase Shifter Using All-Pass Network", *IEEE Micr. Wir. Comp. Letters*, Vol. 13, no. 10, pp. 434-436, October 2003.
- [7] B. W. Hakki and E D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-8, pp. 402-410, July 1960.
- [8] W. E. Courtney, "Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. MTT-18, pp. 467-485, August 1970.
- [9] R. J. Cook, "Microwave cavity methods", pp. 12-27. *IPC Science and Technology Press*, 1973.
- [10] J. Krupka and A. Kedzior, "Optimization of the complex permittivity measurement of low loss dielectrics in a cylindrical  $TE_{01}$  mode cavity", *Electron. Tech.*, Vol. 14, pp. 67-79, 1981.
- [11] R. N. Clarke and C. B. Rosenberg, "Fabry-Perot and open resonators at microwave and millimeter wave frequencies, 2-300 GHz", *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, Vol. 15, no. 9, pp. 9-24, 1982.
- [12] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques", *IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement*, Vol. IM-19, N°4, pp. 377-382, Nov. 1970.
- [13] W. B. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constants and permeability at microwave frequencies", *Proceedings of the IEEE*, vol. 62, N°1, pp. 33-36, January 1974.

- [14] J. Baker-Jarvis, E. Vanzura, and W. Kissick, "Improved Technique for Determining Complex Permittivity with the Transmission/Reflection Method", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. 38, pp. 1096-1103, August 1990.
- [15] J. Baker-Jarvis *et al.*, "Dielectric characterization of low-loss materials. A comparison of techniques", *IEEE Trans. On Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 5 N° 4, August 1998.
- [16] E. J. Vanzura, J. R. Baker-Jarvis, J. H. Grosvenor, and M. D. Janezic, "Intercomparaison of permittivity Measurements using the transmission/reflection method in 7-mm coaxial transmission lines", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. 42, N°11, Nov. 1994.
- [17] J. R. Baker-Jarvis, M. D. Janezic, J. H. Grosvenor, Jr., and R. G. Geyer, "Transmission/reflection and short-circuit line methods for measuring permittivity and permeability," Nat. Inst. Stands. Tech. Tech. Note 1355, May 1992.
- [18] P. Queffelec, P. Gelin, J. Gieraltowski and J. Loaec, "A microstrip device for the broad-band simultaneous measurement of complex permeability and permittivity", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 30, No. 2, pp. 224-231, March 1994.
- [19] P. Queffelec, M. Le Floch, Ph. Gelin, « Broad Band Characterization of Magnetic and Dielectric Thin Films using a Microstrip Line », *IEEE Instrumentation and Measurement*, Vol.47, n°4, p.956-963, 1998.
- [20] C.M. Krowne, M. Daniel, S.W. Kirchoefer, J.M. Pond, « Anisotropic Permittivity and Attenuation Extraction From Propagation Constant Measurements Using an Anisotropic Full-Wave Green's Function Solver for Coplanar Ferroelectric Thin-Film Devices », *IEEE Transactions on Microwave Theory And Techniques*, Vol.50, n°2, p.537-548, February 2002.
- [21] H-T. Lue, T-Y. Tseng, « Application of On-Wafer TRL Calibration on the Measurement of Microwave Properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  Thin Films », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control*, Vol.48, n°6, p.1640-1647, November 2001.
- [22] M.D. Janezic, D.F. Williams, « Permittivity Characterization of Low-k Thin Films from Transmission Line Measurements », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 51, n°1, 2003.
- [23] C.L Holloway, E.F. Kuester, « A Quasi-closed Form Expression for the Conductor Loss of CPW Lines », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 43, n°12, p.2695-2701, 1995.
- [24] Rousseau, A. *et al.*, « Influence of substrate on the pulsed laser deposition growth and microwave behaviour of  $\text{KTa}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$  potassium tantalate niobate ferroelectric thin films », *Thin Solid Films*, **516**, 4882-4888, (2008).
- [25] S. De Blasi, and P. Quéffelec, "Non-destructive broad-band characterization method of thin ferroelectric layers at microwave frequencies" *European Microwave Week 2008*, Amsterdam, Oct. 2008.
- [26] J.-M. Le Floch; *et al* « Thin film materials characterisation using TE modes cavity », *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 23, pp.549-559 (2009).
- [27] Lacrevez, T., *et al.*, « Wide band frequency and in situ characterisation of high permittivity insulators (High-K) for H. F. integrated passives », *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 2184-2188 (2006).

## **ANNEXE IV : Simulation des propriétés diélectriques des multicouches KTN-BZN par logiciel HFSS™**

Avant toute mesure directe sur des dispositifs coplanaires, des simulations sur un dispositif Stub, placé sur les multicouches KTN-BZN/saphir R, ont été effectuées par Y. Corredores (IETR). Ces simulations numériques ont été réalisées, entre 1 et 20 GHz, principalement avec le logiciel électromagnétique *3-D full-wave HFSS™* d'Ansoft. Dans le modèle 3D, les paramètres suivants ont été assignés :

- Substrat de saphir R :  $h_s = 0,5 \text{ mm}$ ,  $\epsilon_s = 10$ ,  $\tan\delta_s = 10^{-4}$
- Couche métallique d'argent :  $h_m = 2 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\sigma_m = 6,1 \times 10^7 \text{ S/m}$
- Couche mince de KTN :  $h_r = 400 \text{ à } 1000 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_r (0 \text{ kV/cm}) = 700$ ,  $\epsilon_r (\approx 90 \text{ kV/cm}) = 200$ ,  $\tan\delta_r = 0,25$
- Couche mince de BZN  $h_r = 400 \text{ à } 1000 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_r = 100$ ,  $\tan\delta_r = 10^{-3}$
- Dimensions du stub :  $L_r = 1,52 \text{ mm}$ ,  $g_r = 14 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $w_r = 14 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $g = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $w = 40 \text{ }\mu\text{m}$ , longueur de la ligne d'alimentation,  $l_{\text{ligne}} = 8 \text{ mm}$ .

La figure 2 représentent les pertes globales, l'agilité en fréquence et la figure de mérite (FOM) en fonction de la proportion de BZN dans les hétérostructures KTN/BZN/saphir R et BZN/KTN/saphir R. Les pertes globales du dispositif englobent les pertes métalliques (électrodes), celles du film et celles de l'air. Elles sont comprises entre 0 (aucune perte) et 1 lorsque le dispositif possède 100 % de pertes du signal. Lors de cette simulation, trois épaisseurs de KTN ont été fixées (400, 600 et 1000 nm) avec des ratios de BZN allant de 0 à 50 % dans l'hétérostructure.

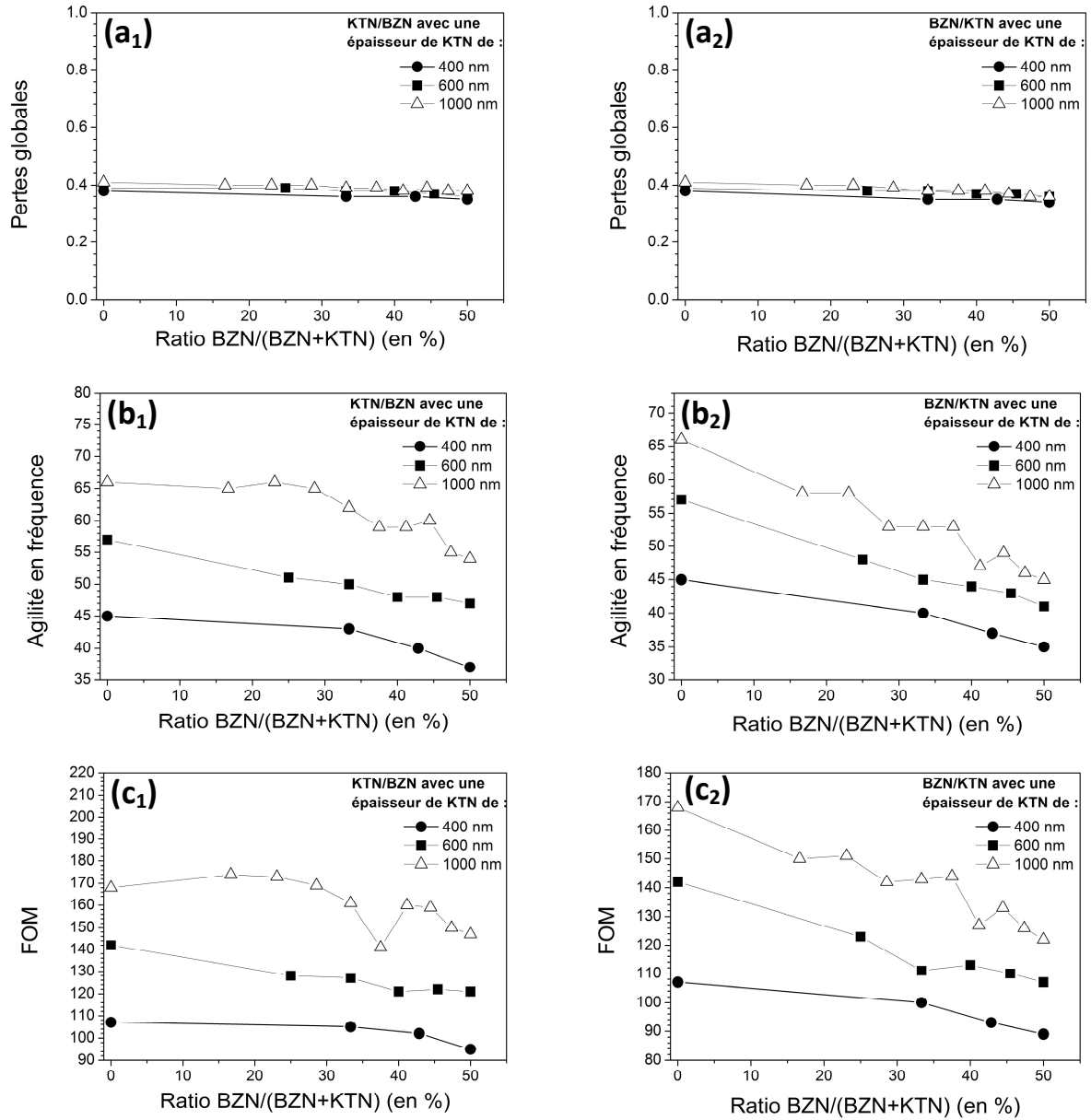


Figure 2 : Simulations des propriétés diélectriques ((a) pertes globales, (b) agilité en fréquence et (c) FOM) des hétérostructures KTN-BZN/saphir R effectuées sur Stub, avec différentes épaisseurs de couche de KTN 400, 600 et 1000 nm.

(Indice 1 (à gauche) : KTN/BZN/saphir R ; indice 2 (à droite) BZN/KTN/saphir R)



Liste des publications relatives aux travaux de cette thèse :

4. A. Le Febvrier, A.C. Galca, Y. Corredores, S. Députier, V. Bouquet, V. Demange, X. Castel, R. Sauleau, R. Lefort, L.Y. Zhang, G. Tanné, L. Pintilie, and M. Guilloux-Viry, *Structural and optical study of  $Bi_{1.5-x}Zn_{0.92-y}Nb_{1.5}O_{6.92-\delta}$  thin films grown by PLD on R-plane sapphire and  $LaAlO_3$  substrates*. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **2012**, 5227–5233
3. Y. Corredores, Q. Simon, X. Castel, R. Benzerga, R. Sauleau, K. Mahdjoubi, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Zhang, P. Laurent and G. Tanné, *Performance of frequency-agile CPW resonators on thin film ferroelectric material*, **Proceeding : 6th European Conference on Antennas and Propagation (EUCAP 2012)**, **2012**, 3591-3594.
2. A. Le Febvrier, S. Députier, V. Bouquet, V. Demange, S. Ollivier, A. C. Galca, C. Dragoi, R. Radu, L. Pintilie et M. Guilloux-Viry, *Ferroelectric and dielectric multilayer heterostructures based on  $KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$  and  $Bi_{1.5-x}Zn_{0.92-y}Nb_{1.5}O_{6.92-1.5x-y}$  grown by pulsed laser deposition and chemical solution deposition for high frequency tunable devices*, **Thin Solid Films**, **2012**, **520**, 4564-4567
1. Q. Simon, Y. Corredores, X. Castel, R. Benzerga, R. Sauleau, K. Mahdjoubi, A. Le Febvrier, S. Députier, M. Guilloux-Viry, L. Zhang, P. Laurent et G. Tanné, *Highly tunable microwave stub resonator on ferroelectric  $KTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  thin film*, **Applied Physics Letters**, **99**, **2011**, 092904-092903

Liste des communications orales relatives aux travaux de cette thèse :

■ International

5. A. Le Febvrier, Y. Corredores, L. Zhang, S. Députier, V. Demange, V. Bouquet, X. Castel, R. Lefort, R. Sauleau, G. Tanné, M. Guilloux-Viry  
*Ferroelectric and dielectric multilayer heterostructures based on KTN and BZN grown by PLD and CSD on microwave substrates*  
**European Meeting on Ferroelectricity (EMF 2011), 26-30 juin 2011, Bordeaux**
4. A. Le Febvrier, S. Députier, V. Bouquet, V. Demange, S. Ollivier, A.C. Galca, C. Dragoi, R. Radu, L. Pintilie, M. Guilloux-Viry  
*Ferroelectric and dielectric multilayer heterostructures based on KTN and BZN grown by PLD and CSD for high frequency tunable devices*  
**European Materials Research Society, Symposium D, (EMRS-ICAM 2011), 09-13 mai 2011, Nice**
3. A. Le Febvrier, Y. Corredores, L. Zhang, S. Députier, V. Demange, V. Bouquet, X. Castel, R. Lefort, G. Tanné, M. Guilloux-Viry  
*Substrate effect on BZN dielectric thin films grown by PLD for tunable devices*  
**European Materials Research Society, Symposium J, (EMRS-ICAM 2011), 09-13 mai 2011, Nice**

■ National

2. A. Le Febvrier, Y. Corredores, L. Zhang, S. Députier, V. Demange, V. Bouquet, R. Lefort, X. Castel, R. Sauleau, G. Tanné, A. Galca, M. Guilloux-Viry  
*Dépôt et caractérisations diélectriques et optiques de couches minces de  $\text{Bi}_{1,5-X}\text{Zn}_{1-Y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6-1,5X-Y}$  déposées par ablation laser pulsée : influence de la microstructure*  
**Journées Caractérisations Micro-ondes et Matériaux, JCMM 2012, 28-30 mars 2012, Chambéry**
1. A. Le Febvrier, Q. Simon, S. Députier, V. Demange, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry  
*Hétérostructures de matériaux ferroélectriques-diélectriques accordables pour des applications en hyperfréquences,*  
**Matériaux 2010, 18-22 octobre 2010, Nantes**





## Résumé

Ces travaux de thèse avaient pour but de proposer et d'étudier des hétérostructures multicouches originales, associant un matériau ferroélectrique et un diélectrique à faibles pertes, en vue de les intégrer dans des dispositifs hyperfréquences. Ces dispositifs électroniques nécessitent des matériaux avec une agilité élevée en tension accompagnée de pertes diélectriques faibles. L'étude s'est focalisée sur le matériau ferroélectrique  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) qui a récemment montré de fortes potentialités dans des dispositifs agiles et le matériau diélectrique relaxeur  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  (BZN). Ces deux matériaux ont tout d'abord été étudiés séparément (caractérisations structurales, microstructurales et physiques). Les propriétés diélectriques ont été mesurées à basses fréquences (100 kHz) et à hautes fréquences (1 à 67 GHz) sur des films de KTN non-dopés et dopés par MgO. Une étude poussée du matériau BZN a montré une forte dépendance des propriétés optiques et diélectriques avec la microstructure des films. Finalement, l'association des deux matériaux, proposée pour la première fois, a été développée par deux méthodes de dépôt (PLD et CSD). Les mesures diélectriques des multicouches BZN/KTN/substrat ont montré une forte réduction des pertes diélectriques de 76 % à basses fréquences et de 21 % à hautes fréquences. Ces multicouches présentent une accordabilité à 10 GHz d'environ 12 % sous 22 kV/cm, supérieure à ce qui a pu être mesuré sur des couches minces ou multicouches à base d'autres matériaux ferroélectriques à champ électrique équivalent.

**Mots-clés :**  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN),  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,9}$  (BZN), couches minces, multicouches, ablation laser pulsé, voie chimique en solution, dispositifs hyperfréquences, ellipsométrie spectroscopique.

## Abstract

This work aims to develop, in thin film form, integrated structure based on tunable materials such as ferroelectrics and relaxor dielectrics for microwave devices. These applications require materials with large permittivity, low dielectric loss, low leakage current and high tunability (variation of the permittivity associate to the applied electric field). The work focused on the ferroelectric material  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN) which have shown potentialities to be integrated in such devices and a relaxor dielectric material  $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Zn}_{0,9-y}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{7-\delta}$  (BZN). The study was first dedicated to the structural, microstructural and physical characterizations of each material separately. Dielectric properties were measured at low frequencies (100 kHz) and high frequencies (1 GHz to 67 GHz) on undoped and MgO doped KTN. A structural and microstructural dependence of the dielectric and optical properties of BZN thin films was shown. Finally, the two materials were associated on multilayer heterostructures by two deposition methods (pulsed laser deposition (PLD) and chemical solution deposition (CSD). Dielectric measurements performed on these BZN/KTN/substrate multilayers evidenced that the dielectric losses were reduced by 76 % at low frequencies and 21 % at high frequencies. These multilayers present a tunability closed to 3 % at 22 kV/cm (10 GHz), *i.e.* a higher value than the one measured on other ferroelectric materials at the same electric field.

**Keywords :**  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (KTN),  $\text{Bi}_{1,5}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_{6,9}$  (BZN), thin films, multilayers, pulsed laser deposition, chemical solution deposition, high frequency devices, spectroscopy ellipsometry.